

PRÄPARATIVE UND
STRUKTURCHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN
AN QUECKSILBER(II)-
SELEN-VERBINDUNGEN

von
Michael Rosenthal
aus München

1979 # 341

PRÄPARATIVE UND STRUKTURCHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN AN QUECKSILBER(I)- SELEN-VERBINDUNGEN

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von
Michael Rosenthal
aus München

Als Dissertation genehmigt von den
Naturwissenschaftlichen Fachbereichen der Universität
Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 9. November 1979

Vorsitzender der
Promotionskommission : Universitätsprofessor Dr. H. Wegener

1. Berichterstatter : Universitätsprofessor Dr. K. Brodersen

2. Berichterstatter : Universitätsprofessor Dr. G. Thiele

Meiner Mutter gewidmet

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von März 1975
bis April 1979 am Institut für Anorganische Chemie I der
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg angefertigt.

Meinem verehrten Doktorvater,

Herrn Prof. Dr. K. B r o d e r s e n

danke ich bestens für die Anregungen zur Bearbeitung dieses
Themas und die großzügige Unterstützung.

Bei Herrn Prof. Dr. G. Thiele und Herrn Dr. G. Liehr bedanke ich
mich für die Arbeiten zur röntgenographischen Strukturuntersuchung.

Für wertvolle Anregungen und Diskussionen bedanke ich mich bei
Herrn Prof. Dr. D. Breitingen.

Mein Dank gilt ebenfalls allen Mitarbeitern des Instituts für
Anorganische Chemie.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546213_0061

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

A.	<u>E i n l e i t u n g</u>	1
1.	Problemstellung.....	1
2.	Literaturübersicht und Diskussion.....	3
2.1.	Schwefel- und Selenschwermetallkomplexe und ihre physiologische Bedeutung.....	3
2.2.	Komplexbildungstendenzen in der 6. Hauptgruppe.....	4
2.3.	Quecksilber(II)-Selen-Verbindungen.....	8
3.	Übersicht über die Chemie der Quecksilber(I)- Verbindungen.....	9
3.1.	Thermodynamik der Quecksilber(0)-Quecksilber(I)- Quecksilber(II)-Gleichgewichte.....	10
3.2.	Quecksilber(I)-Salze.....	11
3.3.	Quecksilber(I)-Komplexverbindungen.....	12
3.3.1.	Quecksilber(I)-Stickstoff-Verbindungen.....	13
3.3.1.1.	Quecksilber(I)-Verbindungen mit dreibindigem Stickstoff.....	13
3.3.1.2.	Quecksilber(I)-Verbindungen mit vierbindigem Stickstoff.....	13
3.3.2.	Quecksilber(I)-Sauerstoff-Verbindungen.....	15
3.3.3.	Quecksilber(I)-Schwefel-Verbindungen.....	15
3.3.4.	Hg-Hg-Abstände und Hg-Hg-X-Winkel in Quecksilber(I)- Komplexen.....	17
3.3.5.	Komplexe von $\text{Hg}_2(\text{AsF}_6)_2$ mit P-, As-, Sb-, S-, Se-Liganden.....	18

B.	Allgemeiner Teil - Ergebnisse.....	20
1.	Auswahl der Liganden zur Darstellung von Quecksilber(I)-Selen-Verbindungen.....	20
1.1.	Selenliganden mit mehr als 2 freien Elektronen- paaren.....	20
1.2.	Selenliganden mit zwei freien Elektronenpaaren....	21
2.	Allgemeine Arbeitsweise.....	21
3.	Untersuchung der Reaktionen von Quecksilbersalzen mit aromatischen Seleniden.....	23
3.1.	Präparative Ergebnisse bei der Umsetzung mit Di- phenylselenid.....	24
3.2.	Die Festkörperstrukturen der gelben und orange- roten Modifikation des Tetrakis(diphenylseleno)- diquecksilber(I)-bis(chlorat(VII)).....	31
3.2.1.	Beschreibung der gelben Modifikation	32
3.2.2.	Das rote $\text{Hg}_2[\text{Se}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4(\text{ClO}_4)_2$ und vergleichende Betrachtung der beiden Modifikationen.....	46
3.3.	Diskussion des Schwingungsverhaltens der dargestell- ten Diphenylselen-Komplex-Verbindungen.....	54
3.3.1.	Die Schwingungen der Phenylselengruppierung.....	56
3.3.1.1.	Die substituentenunabhängigen Phenylschwingungen..	57
3.3.1.2.	Die substituentenabhängigen Phenylschwingungen....	61
3.3.2.	Die Schwingungen des Hg_2Se_n ($n = 2, 4$)-Koordina- tionspolyeders.....	63
3.3.2.1.	Hg-Se-Schwingungen.....	64
3.3.2.2.	Die Atmungsschwingung des komplexen Kations.....	68
3.3.2.	Anionen-Teilspektrum.....	69
3.4.	Diskussion des unterschiedlichen Verhaltens aroma- tischer Diphenylverbindungen der 6. Hauptgruppe gegenüber Quecksilbersalzen.....	70

3.4.1.	Untersuchungen mit aromatischen Selenoethern, in denen die Donorfähigkeit des Selens durch Substituenten-Einfluß modifiziert wurde.....	71
3.4.1.1.	Präparative Ergebnisse bei der Umsetzung von sub- stituierten Aryl-Derivaten der Selenoether.....	75
3.4.1.2.	Diskussion der präparativen Ergebnisse.....	76
4.	Untersuchung der Reaktionsweise einer hetero- cyclischen Selen-Verbindung, Selenanthren, mit Quecksilber-Salzen.....	78
5.	Untersuchungen der Reaktionen von Quecksilber(I)- Salzen mit aliphatischen Selenoethern.....	79
5.1.	Reaktionen der offenkettigen aliphatischen Selenide.....	79
5.2.	Reaktionen der cyclischen Monoselenoether.....	80
5.2.1.	Vergleich mit den analogen Schwefel-Verbindungen..	80
5.2.2.	Präparative Ergebnisse.....	81
5.2.3.	Reaktionen des spirocyclischen Selenoethers 2.6-Diselenaspiro[3.3]heptan.....	82
5.3.	Untersuchung der Reaktionsweise von Liganden, deren koordinationschemisches Verhalten durch die Nachbar- schaft weiterer Selenatome beeinflußt wird.....	85
5.3.1.	Das Verhalten der analogen Schwefelverbindungen...	85
5.3.2.	Präparative Ergebnisse bei der Umsetzung von 1.3.5-Triselenan und 2.4.6-Triphenyl-[1.3.5] triselenan mit Quecksilber-Salzen.....	87
5.3.3.	Präparative Ergebnisse bei der Umsetzung von Queck- silber(I)-Salzen mit Tetrakis(methylselenomethyl)- methan.....	92
5.4.	UV-spektrometrische Untersuchung der Liganden, die keine sofortige Disproportionierung der Hg ₂ -Einheit verursachen	94

6.	Untersuchung der Reaktionsweise von Benzylselenid mit Quecksilber(I)- und Quecksilber(II)-Salzen....	96
6.1.	Präparative Ergebnisse.....	96
6.2.	Diskussion der Raman- und IR-Spektren von $\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{Se}$	98
7.	Untersuchung der Reaktionsweise von Diseleniden mit $\text{Hg}(\text{I})$ -Salzen.....	99
7.1.	Eigenschaften der Diselenide.....	99
7.2.	Präparative Ergebnisse mit Diphenyldiselenid.....	101
7.3.	Präparative Ergebnisse mit Dibenzylidiselenid und Bis[p-Nitrobenzyl]diselenid.....	104
7.4.	Thermochromes und komplexbildendes Verhalten von Dibenzylidiselenid- diquecksilber(I)-bis(chlorat(VII)).	107
C.	<u>Experimenteller Teil</u>	110
1.	Durchführung der Elementaranalysen.....	110
2.	Spektroskopische und röntgenographische Untersuchungen.....	110
3.	Thermische Analysen.....	112
4.	Dichtebestimmung.....	112
5.	Darstellung der Ausgangsverbindungen.....	113
5.1.	Quecksilbersalze.....	113
5.2.	Darstellung der Selen-Liganden.....	113
5.3.	Darstellung der Quecksilber(I)-Selen-Verbindungen.....	115

D.	<u>Zusammenfassung der Ergebnisse</u>	121
E.	<u>Literaturverzeichnis</u>	125
	<u>Lebenslauf</u>	134

A. E i n l e i t u n g

1. Problemstellung

Die Akzeptoreigenschaften des $^+[\text{Hg-Hg}]^+$ -Kations sind in den vergangenen Jahren an einer Reihe von Penteldonatoren mit der Zielsetzung untersucht worden ^{1,2,3,4,5}, den Stabilitätsbereich der Metall-Metall-Bindung gegenüber den Donorkapazitäten der Liganden abzugrenzen. Die zu Beginn von einer mehr zufälligen Auswahl der Liganden bestimmten Ergebnisse ließen erkennen, daß es nicht möglich sein würde, anhand einer bestimmten Eigenschaft des Liganden, z.B. dem pK_a -Wert der N-Basen, zu präzisen Voraussagen bezüglich einer Komplexbildung mit Quecksilber der Oxidationsstufe +I zu gelangen. Bei diesen Untersuchungen stellte sich heraus, daß die mit N-Donatoren erzielten Resultate nicht auf die schwereren Gruppenmitglieder P und As zu übertragen waren ^{4,5}.

In der Erwartung, das die Reaktionsweise der Quecksilber(I)-Salze bestimmende Ordnungsprinzip besser verstehen zu lernen, wurden die Untersuchungen auf die 6. Hauptgruppe ausgedehnt ⁶). Nachdem frühere Versuche, Quecksilber(I)-Chalkogenide herzustellen, gescheitert waren, erschien es allerdings nicht sehr aussichtsreich, geeignete Donatoren zu finden. Es zeigte sich jedoch, daß es bei Vorliegen bestimmter Voraussetzungen (z.B. eine Benzylgruppe in Nachbarstellung zum Heteroatom) möglich war, zu Quecksilber(I)-Schwefel-Addukten zu gelangen, und nicht, wie eigentlich zu erwarten gewesen wäre, die Disproportionierung der $^+[\text{Hg-Hg}]^+$ -Einheit zu provozieren.

Die ersten erfolgreich abgeschlossenen Versuche mit Schwefeldonatoren ⁶⁾ ließen es wünschenswert erscheinen, das Gebiet stabiler Quecksilber(I)-Komplexe auf die Homologen des Schwefels auszudehnen, um über vergleichende Betrachtungen die am System Quecksilber(I)-Schwefel gewonnenen Erkenntnisse zu vertiefen. Aufgrund der engen chemischen Verwandtschaft zwischen den schwereren Elementen der 6. Hauptgruppe - so glaubte BERZELIUS, als er vor 150 Jahren Selen entdeckte, dieses sei gerade "a new kind of sulfur" - war zu erwarten, daß sich Schwefel und Selen ebenso wie Phosphor ⁴⁾ und Arsen ⁵⁾ in der 5. Hauptgruppe in ihrem Verhalten gegenüber Quecksilber(I)-Salzen vergleichen lassen würden.

In dieser Arbeit sollen nun die am System Quecksilber(I)-Selen gefundenen Resultate mitgeteilt werden, wobei zum besseren Verständnis auch über die mit Quecksilber(II) durchgeführten Untersuchungen berichtet wird.

Hauptziel der Bemühungen war die Synthese von Verbindungen, die die Baugruppe $[\text{Hg}_2(\text{SeR}_2)_n]^{2+}$ enthalten. Das Strukturprinzip sollte erkannt und die Schwingungen des komplexen Zentralkations untersucht werden.

2. Literaturübersicht und Diskussion

2.1. Schwefel- und Selenschwermetallkomplexe und ihre physiologische Bedeutung

Während es unbestritten ist, daß Schwefel als Bestandteil von biologischen Funktionsträgern eine wesentliche Rolle im Metabolismus spielt, besteht keine einhellige Meinung darüber, ob Selen, das über die Nahrungsaufnahme in den menschlichen Organismus gelangt, zu den essentiellen Spurenelementen zu zählen ist ⁷⁾, während Tellur zu den Giftstoffen gerechnet wird.

Das Interesse für Schwermetall-Schwefel-Verbindungen ist durch die Aufmerksamkeit stimuliert worden, die Belastungen unserer Umwelt durch Metalle wie Arsen, Blei, Cadmium und Quecksilber gefunden haben. Es sei nur an die spektakulären Quecksilbervergiftungsfälle in jüngerer Zeit in Japan ⁸⁾ und dem Irak ⁹⁾ erinnert. Symptome wie Zahn- und Haarausfall, die den Verlauf einer Quecksilbererkrankung begleiten, deuteten daraufhin, daß organische Schwefelverbindungen wie Cystein in ihrer Funktion beeinträchtigt waren. Histologische Untersuchungen zur Abnahme der proteingebundenen Sulfhydryl-Gruppen bei Quecksilber-Vergiftungen zeigten, daß das aufgenommene Quecksilber an schwefelhaltigen Proteinen fixiert wird ¹⁰⁾. Die starke Quecksilber-Schwefel-Bildungstendenz wird umgekehrt bei der Therapie von Quecksilber-Vergiftungen ausgenutzt, indem schwefelhaltige Komplexbildner wie Cystein, Methionin und heute meist D-Penicillamin verabreicht werden, die die Aufgabe erhalten, das aufgenommene Quecksilber zu binden, bevor der Angriff des Metalls am Enzymschwefel erfolgt.

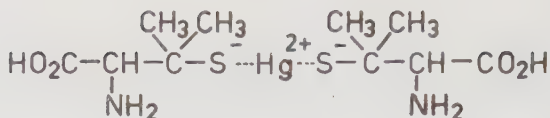


Abb. 1: Quecksilber(II)-dipenicillamin-Komplex

Die Tendenz, starke Bindungen mit Schwermetallen auszubilden, vor allem mit Quecksilber, ist für Selen noch ausgeprägter. Untersuchungen an Quecksilberminenarbeitern haben ergeben, daß in Organen, die Quecksilber stark anreichern, insbesondere Gehirn, Schilddrüse und Niere, Quecksilber und Selen im Molverhältnis 1:1 vorliegen ¹¹⁾. Laborversuche an Ratten, denen subkutan im äquimolaren Verhältnis HgCl_2 und Na_2SeO_3 verabreicht wurde, führten zu dem Resultat, daß durch die Selenitzugabe das Quecksilber im Blut der Ratten angereichert wurde. Daraus zogen die Autoren den Schluß, daß durch die Selenitzugabe der Organismus teilweise von Quecksilber entgiftet wurde ¹²⁾. Die Gegenwart von Selen und seine Wechselwirkung mit Quecksilber bedeutet einen natürlichen Mechanismus für die Entgiftung von Schwermetallen wie Quecksilber und Cadmium ¹³⁾.

2.2. Komplexbildungstendenzen in der 6. Hauptgruppe

Die Komplexbildung zwischen einem ungeladenen Liganden L und einem Metallion M^+ läßt sich auf zwei verschiedene Arten beschreiben: Das elektrostatische Modell geht von induzierten Dipolen des Liganden L aus, die gegen M^+ gerichtet sind:



$$-\Delta H \sim \frac{Ze \times (P + p^1)}{r_1^2}$$

wobei r_1 der Abstand zwischen dem Mittelpunkt von M^+ und dem Zentrum des Dipols darstellt. Ze = effekt. Kernladung von M , P = permanentes Dipolmoment, p^1 = induziertes Dipolmoment.

Das kovalente Modell geht von einem Komplex $M - L^+$ aus, in dem das einsame Elektronenpaar zwischen M^+ und L geteilt ist. Die Bindungsstärke ist dann gegeben durch folgende Beziehung:

$$- \Delta H \sim I_M - I_L + f(\chi_M \cdot \chi_L^+),$$

wobei I_M = Ionisationspotential von M , I_L = Ionisationspotential von L , $f(\chi_M \cdot \chi_L^+) =$ Funktion der Elektronegativitäten von M und L .

Die tatsächliche Ladungsverteilung, wie sie mittels ESCA-Spektroskopie ermittelt werden kann, entspricht nun weder dem die kovalenten Wechselwirkungen ausschließenden elektrostatischen, noch dem von einer vollständigen Ladungsübertragung ausgehenden kovalenten Modell. Eine Abschätzung der Komplexbildungstendenz in der 6. Hauptgruppe würde jedoch nach beiden Vorstellungen folgende Reihenfolge abnehmender $M-X$ ($X = O, S, Se, Te$)-Bindungsstärke ergeben: $R_2O > R_2S > R_2Se > R_2Te$. Diese Sequenz findet man bei den sogenannten A-Kationen, die von PEARSON als harte Lewis-Säuren klassifiziert werden ¹⁴⁾. Bei einer großen Zahl von Metallen, die JÖRGENSEN ¹⁵⁾ charakterisiert als solche, die in ungewöhnlich niedrigen Oxidationsstufen bzw. in bestimmten höheren Oxidationsstufen vorliegen, oder die über ein inertes s^2 -Elektronenpaar verfügen, findet man genau die umgekehrte Reihenfolge, nämlich $R_2S > R_2O$.

Für R_2S , R_2Se und R_2Te ergeben sich unterschiedlich beliebige Reihenfolgen ¹⁶⁾, wobei aber keine signifikanten Unterschiede festgestellt worden sind.

Daraus folgt eindeutig, daß für die Stärke der Metall-Chalkogen-Bindung nicht ausschließlich die in den obigen Modellen geschilderten Faktoren verantwortlich sein können. Den schwereren Chalkogenen ist gemeinsam, daß sie im Unterschied zu Sauerstoff über unbesetzte d-Orbitale verfügen. Wenn jetzt ein geeigneter Bindungspartner zur Verfügung steht, der energetisch passende d-Elektronen aufweist, kann eine $d\pi - d\pi$ -Rückbindung von Metall-d-Elektronen in unbesetzte d-Orbitale des Liganden erfolgen, wodurch eine partielle Mehrfachbindung resultiert (Abb. 2).

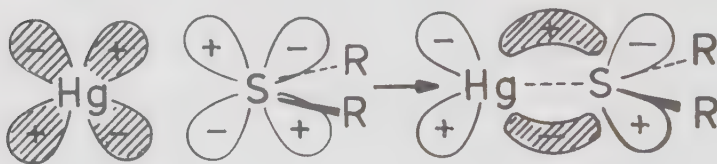


Abb. 2: $d\pi - d\pi$ Rückbindung von Metall-d-Elektronen

Die Betrachtungen beschränkten sich bisher auf die Einteilung der Chalkogen-Liganden in zwei Gruppen, eine mit "hard base"-, die andere mit "soft base"-Charakter. Es stellt sich die Frage, wie sich innerhalb einer Familie von Chalkogen-Derivaten die Donoreigenschaften ändern, wenn 1. die Zahl der freien Elektronenpaare von vier auf zwei abnimmt, und wenn 2. am Donoratom Substitution des H-Atoms durch organische Reste erfolgt.

Im ersten Fall beobachtet man eine Abnahme der Polarisierbarkeiten in der Reihenfolge $\text{Se}^{2-} > \text{RSe}^- > \text{R}_2\text{Se}$. Dies gilt für alle Komplexbildner der 6. Hauptgruppe. Während aber für Sauerstoff die Komplexbildungstendenz in gleicher Reihenfolge abnimmt - mit den Kationen Pd(II) , Pt(II) und Hg(II) existieren keine stabilen Etheraddukte - beobachtet man bei den schwereren Homologen genau die umgekehrte Sequenz. WILLIAMS ¹⁷⁾ vermutete, daß Thiole zwar besser polarisierbar sind als Thioether, aber schlechtere $d\pi$ -Elektronenakzeptoreigenschaften aufweisen.

Im zweiten Fall erhalten wir für die Donorkapazität der Sauerstoffliganden das folgende Bild: $\text{H}_2\text{O} > \text{ROH} > \text{R}_2\text{O}$. Da d -MO's nicht verfügbar sind, läßt sich dies mit der durch die Substitution bewirkten stärkeren Delokalisation des $n\pi$ -Elektronenpaares ¹⁸⁾ erklären, das nun schlechter polarisierbar geworden ist. Ein gegenläufiger Effekt, die mit der Substitution verknüpfte energetische Anhebung des $n\pi$ -Elektronenpaares ¹⁸⁾, reicht nicht aus, den Verlust an Richtungscharakter des "einsamen" Elektronenpaares zu kompensieren.

Übergehend zu Schwefel und den nachfolgenden schweren Elementen der 6. Hauptgruppe, findet man für die Donorkapazität der Liganden die Reihe: $\text{H}_2\text{S} < \text{RSH} < \text{R}_2\text{S}$ (Ausnahme: R enthält elektronenziehende Gruppen wie $-\text{Ph}$, $-\text{CF}_3$). Der Zunahme der Donorkapazität in dieser Reihe entspricht analog zur Sauerstofffolge eine energetische Anhebung des $n\pi$ -Elektronenpaares, die z.B. beim Übergang von $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ zu H_2S 1,81 eV ¹⁸⁾ beträgt. Die Polarisierbarkeit des Heteroatoms nimmt für die schwereren Elemente beim Übergang zur Organochalkogenverbindung weniger

stark ab als für Sauerstoff ¹⁹⁾, wobei sich gleichzeitig die Fähigkeit der Schweratome, d-Elektronen aus einer Rückbindung zu akzeptieren, erhöht.

2.3. Quecksilber(II)-Selen-Verbindungen

Außer einigen binären und ternären Seleniden, wie z.B. HgSe und HgIn₂Se₄, sind röntgenographische Untersuchungen weder von Selenolat- noch von Selenoetheraddukten des Quecksilber(II) publiziert worden.

Strukturdaten sind daneben noch von HgCl₂·Ph₃PSe erhältlich ²⁰⁾. Das Kation ist über Chlorbrücken dimer verknüpft. Die Umgebung des Kations ist tetraedrisch verzerrt, und der Hg-Se-Abstand wird mit 253 pm angegeben.

Nachfolgend wird ein unvollständiger Überblick der veröffentlichten Quecksilber(II)-Selen-Addukte gegeben. Dabei ist zu berücksichtigen, daß Quecksilber-Verbindungen, die bei Nachweisreaktionen oder sonstigen analytischen Arbeiten präpariert wurden, hier nicht aufgeführt sind.

Diethylselenid (L) bildet dimere Spezies ²¹⁾ (HgLX₂)₂ (X = Cl, Br, I). AYNSELY et al. präparierte HgCl₂-Komplexe mit zwei-
zähligen Selenoethern CH₃Se(CH₂)_nSeCH₃ (n = 2, 3) ²²⁾. Für das Addukt mit 1,4-Diselenan wurde folgender Strukturvorschlag gemacht (Abb.3):

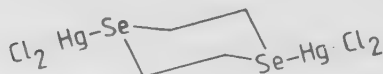


Abb. 3 Quecksilber(II)-1.4-Diselenan-Addukt

Selenharnstoff (L) bildet $\text{HgCl}_2 \cdot \text{L}$, $\text{HgX}_2 \cdot \text{L}_2$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) und $\text{HgL}_3(\text{NO}_3)_2$ ²³⁾-Komplexe.

Bis(trifluoromethylseleno)quecksilber reagiert in Methanol mit HgX_2 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) zu dem gemischten Komplex CF_3SeHgX ²⁴⁾.

Umsetzungen von Diarylseleniden mit Quecksilber(II)-Salzen verliefen nach Berichten in der älteren Literatur ohne Adduktbildung²⁵⁾; bei späteren Arbeiten ergaben sich Produkte undefinierter Konsistenz³⁶⁾.

Das von BRADT²⁷⁾ bei der Reaktion von HgCl_2 mit Ar_2Se_2 apostrophierte $\text{Ar}_2\text{Se}_2 \cdot 2 \text{HgCl}_2$ wurde von GOULD²⁶⁾ angezweifelt, da die Nacharbeiter bei den angegebenen Versuchsbedingungen nur ArSeHgCl erhielten.

FREDGA²⁸⁾ brachte Diselenodiglykolsäure mit HgCl_2 zur Umsetzung und beobachtete folgendes Reaktionsschema:



Es ist anzunehmen, daß die von GOULD²⁶⁾ mit Diaryldiseleniden durchgeführte Reaktion nach dem gleichen Prinzip abgelaufen ist.

3. Übersicht über die Chemie der Quecksilber(I)-Verbindungen

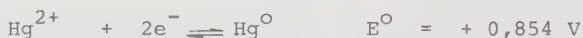
In allen bekannten Quecksilber(I)-Verbindungen liegt die Baugruppe $\text{Hg}-\text{Hg}$ vor. Zahlreiche Röntgenstrukturuntersuchungen haben dies eindeutig belegt. Die Metall-Metall-Bindung zeigt sich in dem Abstandsintervall von 248 pm - 255 pm und liegt damit beträchtlich unter dem im Metall gefundenen kürzesten Abstand von 300 pm, der als van der Waal's Kontaktabstand von Quecksilberatomen akzeptiert wird²⁹⁾.

3.1. Thermodynamik der Quecksilber(0)-Quecksilber(I)- Quecksilber(II)-Gleichgewichte

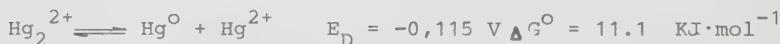
Die Standardelektrodenpotentiale werden für die Redoxreaktionen ermittelt zu ³⁰⁾:



Daraus ergibt sich für:



Aus diesen Potentialen ist das Disproportionierungspotential E_D und die freie Enthalpie der Disproportionierungsreaktion zu ermitteln.



Die Gleichgewichtskonstante dieser Reaktion beträgt:

$$K = [\text{Hg}^{2+}] / [\text{Hg}_2^{2+}] = 6,0 \cdot 10^{-3}$$

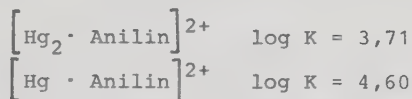
bzw.

$$K_D = 1/K = 167 \text{ und } \log K_D = 2,22$$

Das bedeutet, daß Quecksilber(I)-Ionen in wäßrigem Medium relativ stabil gegen Disproportionierung sind.

Disproportionierung erfolgt, wenn ein Komplexbildner die Aktivität von Hg^{2+} wesentlich stärker verringert als diejenige von Hg_2^{2+} . Da das Hydroxidion mit Hg^{2+} stärker in Wechselwirkung tritt als mit Hg_2^{2+} , ist die Lage des Gleichgewichtes abhängig vom pH-Wert des Systems. Im alkalischen Medium tritt Disproportionierung ein.

Begünstigt wird die Darstellung von Quecksilber(I)-Verbindungen durch ihre Schwerlöslichkeit; nur wenige Fälle von löslichen Quecksilber(I)-Komplexen sind bekannt. Ihnen gemeinsam ist, daß sich ihre Stabilitätskonstante von denen entsprechender Quecksilber(II)-Komplexe um nicht mehr als $\log K = 2,22$ unterscheiden darf. So wurden für die Anilinaddukte folgende Dissoziationskonstanten ermittelt ³¹⁾:



Die Differenz der beiden Werte ist kleiner als die Gleichgewichtskonstante der Disproportionierungsreaktion. Der weit- aus überwiegende Teil der bekannten Quecksilber(I)-Verbin- dungen zeichnet sich durch extreme Schwerlöslichkeit aus. So betragen die Löslichkeiten der Quecksilber(I)-Halogenide: $2 \cdot 10^{-4} \text{ g/100 g H}_2\text{O}$ für Chlorid und $2 \cdot 10^{-8} \text{ g/100 g H}_2\text{O}$ für die Iodverbindung ³²⁾.

3.2. Quecksilber(I)-Salze

Tabelle 1 zeigt einen Überblick über Quecksilber(I)-Salze, deren Hg-Hg-Abstände röntgenographisch ermittelt wur- den; die Zuordnung der Hg-Hg haben die genannten Autoren zumeist nach der Methode der "intensitätsstarken Bande" zwischen 100 und 200 cm^{-1} vorgenommen. Bemerkenswert ist die gering- fügige Variation der Hg-Hg-Abstände; im Gegensatz dazu werden für die Hg-Hg von den Autoren weit voneinander abweichende Frequenzlagen angegeben.

Tabelle 1

	Hg-Hg in pm	ν in cm ⁻¹	Ref.		Hg-Hg in pm	ν in cm ⁻¹	Ref.		
Hg ₂ (NO ₃) ₂ ·2H ₂ O	250.8	3	180	33,34	Hg ₂ F ₂	250.7	185	41,42	
Hg ₂ (ClO ₄) ₂ ·2H ₂ O	250		182	34,	Hg ₂ Cl ₂	252.6	167	41,42	
(Hg ₂ ClO ₄) ⁺ (Lös)	252		172	35	Hg ₂ I ₂	270?	113	41,42	
Hg ₂ (SiF ₆) ₂ ·2H ₂ O	249.5	3	192	37	Hg ₂ Br ₂	249	134	41,42	
Hg ₂ (OOCF ₃) ₂	250.5	3		39	Hg ₂ (BrO ₃) ₂	250.7	6	108 183	38,44
Hg ₂ (o-Phtalat) ₂	251.9	4	122	38,40	Hg ₂ SO ₄	250.0	3	142 193	38
(Hg ₂) ₃ (AsO ₄) ₂	253.5	3		43	Hg ₂ SeO ₄	251.1	1	183	38

Von den in Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen sind nur die Nitrate, Chlorate(VII) und Hexafluorosilikate, die allesamt das kollineare Kation $[H_2O-Hg-Hg-OH_2]^{2+}$ enthalten, gut wasserlöslich. Eine Ausnahme bildet das ebenfalls lösliche Trifluoracetat; das Anion ist offensichtlich in der Lage, die H₂O-Moleküle aus der inneren Koordinationssphäre des dinuklearen Kations abzudrängen.

3.3. Quecksilber(I)-Komplexverbindungen

Die nach formalen Gesichtspunkten vorgenommene Einteilung in Quecksilber(I)-Salze und Quecksilber(I)-Komplexe läßt sich im Prinzip nicht rechtfertigen. Auffallend ist jedoch, daß zumeist lineare Koordinationspolyeder in den Verbindungen, die in Tabelle 1 aufgeführt sind, vorliegen, während in den nachfolgenden Verbindungen das dinukleare Kation die Koordinationszahlen 2,3,4,5 und 6 verwirklicht.

3.3.1. Quecksilber(I)-Stickstoff-Verbindungen

Es wurde inzwischen eine größere Anzahl von Quecksilber(I)-Stickstoff-Verbindungen präpariert, wobei als Anion entweder eine N-H-acide N-Base oder Chlorat(VII) bzw. Nitrat fungierte. Einkristall-Strukturuntersuchungen fanden überwiegend an Perchloraten statt, da diese offenbar am ehesten in kristalliner Form erhalten werden konnten.

3.3.1.1. Quecksilber(I)-Verbindungen mit dreibindigem Stickstoff

Diese Verbindungsklasse wurde 1958 zum erstenmal beschrieben; die Verbindungen dieses Typs sind zumeist acetylierte Hydrazide mit kettenförmiger, polymerer Struktur ^{45,46)}. Als obere Grenze der Acidität des N-Liganden hat MENNE ⁴⁷⁾ einen pK-Wert von 4,5 vorgeschlagen.

3.3.1.2. Quecksilber(I)-Verbindungen mit vierbindigem Stickstoff

Ein Jahr nachdem BRODERSEN ⁴⁵⁾ die erste Quecksilber(I)-Verbindung mit dreibindigem Stickstoff darstellen und mittels Pulveraufnahmen charakterisieren konnte, erfolgte von ANDEREGG ⁴⁸⁾ der Nachweis, daß Quecksilber(I) von Phenanthrolin komplexiert wird. Die Struktur dieser Verbindung und damit die erste mit vierbindigem Stickstoff, wurde 10 Jahre später von ELDER ⁴⁹⁾ aufgeklärt. Die in der Folgezeit von BRODERSEN et al. ²⁾ an Nitraten und von KEPERT et al. ^{50,51,52)} an Chloraten(VII) durchgeführten Strukturuntersuchungen ließen vermuten, daß im Koordinationspolyeder $[\text{Hg}_2\text{L}_n]^{2+}$ sowohl der Hg-Hg-N-Winkel, als auch der Hg-Hg-Abstand von n abhängen. Durch entferntere Hg-O-Kontakte

mit Nitrat-, bzw. Chlorat(VII)-Sauerstoff sind weitere Wechselwirkungen möglich, aber nicht notwendig vorhanden. Im Sinne einer Bevorzugung von axialen Bindungen durch das Zentralkation wurden bei Mehrfachkoordination zwei starke, fast lineare Wechselwirkungen und weitere schwächere Kontakte, die mit der Hg-Hg-Achse einen stumpfen Winkel bilden, gefunden. Als Beispiel sei das $\text{Hg}_2(1,8\text{-Naphtyridin})_2(\text{ClO}_4)_2$ ⁵²⁾ angeführt (Abb. 4), dessen Molekülstruktur zentrosymmetrisch um die Hg-Hg-Hantel angeordnet ist. Quecksilber ist hauptsächlich über ein N-Atom ($d(\text{Hg-N}_1) = 203(3)\text{ pm}$) axial ($\text{Hg-Hg-N} = 175^\circ$) gebunden. Das zweite N-Atom ist viel schwächer ($d(\text{Hg-N}_2) = 278(10)\text{ pm}$) und von 180° stark abweichend ($\text{Hg-Hg-N}_2 = 128^\circ$) gebunden.

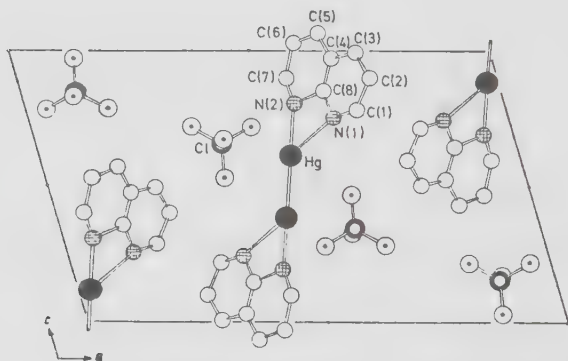


Abb. 4: Struktur des $\text{Hg}_2(1,8\text{-Naphtyridin})_2(\text{ClO}_4)_2$ ⁵²⁾

Bei der Diskussion des von uns erstmals dargestellten Hg_2Se_4 -Polyeders wird auf Strukturbeziehungen mit dem Naphtyridin-Komplex verwiesen werden. KEPERT ¹⁾ hat festgestellt, daß die effektive Basenstärke des N-Liganden (L) einen wichtigen Einfluß auf die Komplexbildungstendenz hat. Er gab den kritischen pK_a -Bereich der korrespondierenden Säure (LH^+), innerhalb deren Grenzen Disproportionierung noch vermieden werden kann, zwischen 4-Benzoylpyridin (pK_2 3.35) und Pyridin (pK_a 5.21) an. MENNE ⁴⁷⁾ modifizierte die Basenstärke durch Lösungsmittel-Variation, und gab den kritischen Bereich bei pK_a (3.35-6) an. Als Gegenbeispiel sei die Darstellung einer Quecksilber(I)-Verbindung mit 4-Aminopyridin, das einen pK_a -Wert von 9.17 aufweist, angeführt ⁵³⁾.

3.3.2. Quecksilber(I)-Sauerstoff-Verbindungen

Quecksilber(I)-Sauerstoff-Verbindungen des Typs $[\text{Hg}_2(\text{OER}_n)]^{2+} \cdot 2 \text{X}^-$ ($\text{E} = \text{N}, \text{P}, \text{As}, n = 3$; $\text{E} = \text{S}, n = 2$; $\text{X} = \text{NO}_3^-$, ClO_4^-) wurden von POTTS und ALLRED ⁵⁴⁾ präpariert. Ein Quecksilber(I)-Etheraddukt ist vor kurzem dargestellt worden ⁵⁵⁾. Kristallographisch zeigt sich, daß der Ligandensauerstoff erfolgreich mit dem Sauerstoff des Gegenions um Koordinationsstellen am Zentralatom konkurriert ^{56,57)}.

3.3.3. Quecksilber(I)-Schwefel-Verbindungen

Auf die größtenteils parallel zu dieser Arbeit neu dargestellten Quecksilber(I)-Schwefel-Verbindungen wird an entsprechenden Stellen gesondert eingegangen; eine Strukturuntersuchung fand an Einkristallen des (1.3-Dithian)-diquecksilber(I)-dinitrats statt ⁵⁸⁾ (Abb. 5).

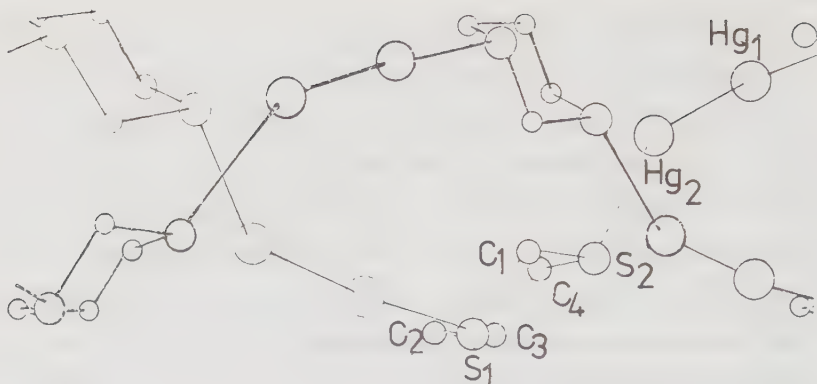


Abb. 5: Packung der $(C_4H_2S_2Hg_2)$ -Ketten in der Struktur des $(1,3\text{-Dithian})Hg_2(NO_3)_2$

Der Abbildung 5 kann entnommen werden, daß sich durch den Kristall gewinkelte $(C_4H_2S_2Hg_2)$ -Ketten ziehen. Ein Schwefelatom ist axial ($Hg-Hg-S(1) = 174^\circ$ ¹⁹⁾ in kürzerer Distanz ($d(S(1)-Hg) = 249^\circ$ ⁶⁰⁾, das andere von 180° abweichend ($Hg-Hg-S(2) = 138^\circ$ ¹⁸⁾ und in größerer Entfernung ($d(S(2)-Hg) = 257^\circ$ ⁶⁷⁾ an die Quecksilberhanteln gebunden. Beide Quecksilberatome betätigen weitere vier Sauerstoffkontakte in unterschiedlicher Entfernung mit dem Nitratgegenion, womit jedes Quecksilberatom formal die KZ 6 erreicht. Die Hg_2 -Hanteln nehmen äquatoriale Positionen ein wie die I_2 -Hanteln in der analogen Verbindung $C_4H_2S_2 \cdot 2 I_2$ ⁵⁹⁾.

3.3.4. Hg-Hg-Abstände und Hg-Hg-X-Winkel in Quecksilber(I)-Komplexen

Tabelle 2

	Hg-Hg (pm)		Hg-X (pm)		Hg-Hg-X (°)	Ref.
$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2(1.4\text{-Diazin})$	249.9	1	225		167	60
$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2(\text{chinolin})_2$	255.1	2	217		164	2
$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2(\text{o-phen})^{\text{a}}$	251.6	7	248 230		136 131	49
$\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2(\text{p-CN-py})_2^{\text{b}}$	249.8	2	216		176	50
$\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2(\text{m-Cl-py})_2^{\text{c}}$	248.7	2	221		167	51
$\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2(1.8\text{-napy})_2^{\text{d}}$	251.1	1	203 278		175 128	52
$\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2(\text{pyO})_4^{\text{e}}$	252.3	2	219		159	57
$\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2(\text{Ph}_3\text{PO})_6$	252.2	2	229		133	56
$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2(1.3\text{-Dithian})$	252.6	1	249 257		174 138	58

^a_{o-phen} = 1.10-Phenanthrolin

^b_{p-CN-py} = 4-Cyanopyridin

^c_{m-Cl-py} = 3-Chloropyridin

^d_{1.8-napy} = 1.8-Naphtyridin

^e_{pyO} = Pyridin 1-Oxid

In Tabelle 2 sind die charakteristischen Strukturdaten von Hg(I)-N, O- und S-Komplexen zusammengestellt. Ein Blick zeigt, daß die für Quecksilber(I)-Salze gefundenen Hg-Hg-Abstände (s.Tab. 1) auch in den komplexen Kationen $[\text{Hg}_2\text{L}_n]^{2+}$ (L = N,O,S) beobachtet werden. Der größte gefundene Hg-Hg-Abstand, 255.1 pm im Chinolin-Derivat, ist 1.6 pm länger als der bislang in einem Quecksilber(I)-Salz

$(\text{Hg}_2)_3(\text{AsO}_4)_2$ ⁴³⁾ gefundene längste Hg-Hg-Abstand. TAYLOR⁵⁶⁾ hat vorgeschlagen, eine Unterteilung des Abstandintervalls in zwei Kategorien vorzunehmen, wobei die kürzeren Distanzen in die mit digonal koordiniertem Hg_2 -Kation und die längeren in die mit mehrfach koordiniertem Kation zu liegen kämen. Nach diesem Gesichtspunkt läßt sich der im Chinolin-Derivat²⁾ gefundene lange Hg-Hg-Abstand nicht einordnen. In dieser Verbindung werden neben einer Hg-N-Bindung (s.Tab. 2) weitere schwache Hg-O-Kontakte ($d(\text{Hg-O}) = 278 \text{ pm}$) gefunden. Kontakte im gleichen Abstand ($d(\text{Hg-O}) = 277.2 \text{ pm}$) beobachten KEPERT et al.⁵¹⁾ im 3-Chloropyridin-Derivat ohne sie der ersten Bindungssphäre der Hg_2 -Gruppe zuzurechnen, was angesichts der van der WAALS Summenradien⁶¹⁾ für Quecksilber und Sauerstoff von 290 pm auch plausibel ist.

Auch durch Heranziehen weiterer Strukturinformationen, wie Hg-X (X = O, N, S)-Abständen und Hg-Hg-X-Winkeln, läßt sich für die in Tabelle 2 angegebenen Verbindungen kein zwin-
gender Zusammenhang zwischen Bauprinzip des $[\text{Hg}_2\text{L}_n]$ -Kations und den beobachteten Hg-Hg-Abständen zu erkennen.

3.3.5. Komplexe von $\text{Hg}_2(\text{AsF}_6)_2$ mit P-, As-, Sb-, S-, Se-Liganden

Von DEAN und IBBOTT⁶²⁾ stammt eine Untersuchung über das Komplexierungsverhalten der schwereren VA und VIA Elemente gegenüber Quecksilber(I)-Hexafluoroarsenat. Die Arbeiten wurden in flüssigem SO_2 durchgeführt. Es zeigt sich, daß unter diesen Bedingungen As und Sb als EPh_3 (E = As, Sb) 1:1-Komplexe

bilden. Ein Hg(I)-P-Komplex konnte nicht isoliert werden, was nach unseren Erfahrungen auf diesem Gebiet nicht weiter überraschte ⁴⁾. Die Autoren teilen mit, daß bei geringem Ligandenunterschuß in Lösung der Komplex $\text{Hg}_2(\text{P}(\text{CF}_3)\text{Ph}_2)^{2+}$ gebildet wird, dessen ^{13}C -NMR Spektrum auf eine Metall-P-Rückbindung hindeute. Außerdem wird über die Isolierung von 1:1-Addukten des $\text{Hg}_2(\text{AsF}_6)_2$ mit $\text{SP}(\text{Ph})_3$ und $\text{SeP}(\text{Ph})_3$ berichtet. Aufgrund der bathochromen Verschiebung der Hg-Hg-Schwingung in den Reihen P, As, Sb und S, Se wird auf das Vorliegen von σ -Komplexen geschlossen. Wenn diese Deutung auch plausibel ist, so dürften gerade im Hinblick auf die häufig unsichere Zuordnung der Hg-Hg-Schwingung letzte Zweifel erst durch eine Röntgenstrukturuntersuchung ausgeräumt werden. In diesem Zusammenhang sollte auch darauf hingewiesen werden, daß diese Verbindungen Phenylgruppen besitzen, über die eine Bindungsbeteiligung, ähnlich wie sie in den Aromaten-Quecksilber(I)-Komplexen vorliegt, nicht auszuschließen ist.

B. Allgemeiner Teil - Ergebnisse

1. Auswahl der Liganden zur Darstellung von Quecksilber(I)- Selen-Verbindungen

1.1. Selenliganden mit mehr als 2 freien Elektronenpaaren

Nachdem frühere Versuche Hg_2Se herzustellen, erfolglos geblieben sind, wurden keine Umsetzungen mit Se^{2-} vorgenommen. Es erschien uns nicht erfolgversprechend, nach für die Hg(I) -Komplexierung geeigneten Selenmercaptanen zu suchen, da die Hg(II) -Selenolat-Verbindungen in ihrer Stabilität mit den analogen Schwefelverbindungen vergleichbar sind. Aufgrund der Annahme, daß Umsetzungen von Quecksilber(I)-Salzen mit Donoratomen, die eine hohe Elektronendichte aufweisen, nach dem Schema



ablaufen, wäre es nötig gewesen, die Elektronendichte der Selenolatgruppierung entscheidend zu verringern, was wegen der negativen Ladung nicht sehr aussichtsreich erschien. Deshalb wurden die Untersuchungen auf Selenoether, die nur über zwei einsame Elektronenpaare verfügen, beschränkt. Es wurde auf die Untersuchung von Selen-Oxoverbindungen verzichtet, da hier die Komplikation besteht, bindungsisomere Sauerstoff- anstelle von Selen-Komplexen zu erhalten.

1.2. Selenliganden mit zwei freien Elektronenpaaren

Unter diesen Begriff fallen sämtliche Verbindungen mit der Gruppierung R-Se-R. In die Untersuchungen wurden nur Liganden einbezogen, in denen R einen organischen Rest darstellt. Damit war bereits eine grobe Einteilung der Untersuchungen vorprogrammiert, da organische Reste zweckmäßigerweise in aliphatische und aromatische unterteilt werden. Hier sollte aufgrund der besonderen Reaktionsweise der Benzylgruppierung diese getrennt aufgeführt werden. Zur Untersuchung kamen des weiteren Selenanthren, ein heterocyclisches Selenderivat, sowie verschiedene Diselenverbindungen.

2. Allgemeine Arbeitsweise

Als Quecksilber(I)-Salz wurde ausschließlich Nitrat bzw. Chlorat(VII) verwendet, da Halogenide wegen ihrer geringen Löslichkeit nicht zur Verfügung standen, und Versuche mit Acetat bzw. Trifluoracetat auch dann nicht erfolgreich waren, wenn die entsprechende Nitrat- oder Chlorat(VII)-Verbindung hergestellt werden konnte. Von den verwendeten Lösungsmittelsystemen erwiesen sich nur die homogenen, polaren Wasser-Methanol-Gemische als geeignet. In heterogenen Systemen wie Benzol-Wasser erfolgte wegen der geringen Mischbarkeit keine Reaktion oder es zeigte sich nach einiger Zeit Dunkelfärbung infolge Quecksilberabscheidung. In den Lösungsmittelpaaren Chloroform-Wasser und Ether-Wasser geschah ebenfalls Dunkelfärbung oder es wurde die Bildung von Verbindungen beobachtet,

die Selen nicht mehr enthielten und vermutlich basische Quecksilber(I)-Salze darstellten. Aus diesem Grunde wurden die Selenliganden auch dann in Methanol gelöst, wenn darin ihre Löslichkeit sehr gering war. Im Falle extremer Schwerlöslichkeit, wie sie für cyclisches Triselenan bei Raumtemperatur gegeben ist, wurden die Versuche bei 50-60°C vorgenommen. Allgemein wurde versucht, bei Raumtemperatur zu arbeiten; erfolgte dann Disproportionierung, so wurden die entsprechenden Umsetzungen bei tieferen Temperaturen (max. bis -80°C) wiederholt. Dabei zeigte sich, daß die Disproportionierungsreaktion bei diesen Temperaturen entweder völlig unterblieb oder zumindest wesentlich langsamer ablief. Es gelang allerdings nur unvollständig, von Verbindungen, die bei tiefen Temperaturen präpariert wurden, Meßdaten zu erhalten, da beim Erwärmen nach einiger Zeit Zersetzung erfolgte.

Die Präparationen der luftempfindlichen und stark toxischen aliphatischen Selenoether erfolgten in Inertgasatmosphäre; die Ansätze wurden jeweils im äquimolaren Verhältnis der Reaktionspartner vorgenommen. Zur Abklärung des Koordinationsvermögens der Liganden fanden weitere Ansätze mit Ligandenunterschuß bzw. -überschuß statt. Wenn Komplexbildung eintrat, wurden die entsprechenden Versuche mit stark verdünnten Lösungen wiederholt, und durch vorsichtiges Überschichten wurde versucht, eine langsame Diffusion dieser Lösungen ineinander zu erreichen. Diese Ansätze wurden längere Zeit bei RT und bei -30°C beobachtet. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten unter den genannten

Bedingungen nur in einem Fall gezüchtet werden. Alle übrigen Verbindungen fielen trotz weiterer, hier nicht beschriebener Variationen der Versuchsbedingungen als amorphe Niederschläge aus.

Ein Vergleich der beiden Quecksilber(I)-Salze, die als Hg_2 -Quelle dienten, ergab bezüglich ihres Stabilitätsbereiches gegenüber den eingesetzten Selendonatoren, daß das eine Mehrfachkoordination begünstigende Chlorat(VII)-Anion in den häufigeren Fällen zu stabilen Verbindungen führt.

Ein Hinweis sei hier angefügt. Sämtliche Chlorat(VII)- Hg(I) - und Hg(II) -Selenoetheraddukte sind explosiv. Addukte mit cyclischen Selenoethern sind hochexplosiv und können schon bei Raumtemperatur ohne erkennbaren Anlaß (evtl. elektrostatische Aufladung) in kleinsten Mengen heftig detonieren. Vor einer Präparation - auch kleiner Mengen cyclischer Selenoether-Quecksilber-Addukte ohne geeigneten Explosionsschutz, wird dringend abgeraten.

3. Untersuchung der Reaktionen von Quecksilbersalzen mit aromatischen Seleniden

Bei der Auswahl der für die Umsetzung mit Quecksilber(I)-Salzen geeigneten Liganden ist die Stabilität der konkurrierenden Quecksilber(II)-Verbindung von Bedeutung. Allgemein gibt es zwischen Quecksilbersalzen und Lewis-Basen vier Reaktionsmöglichkeiten:

Die räumliche Wechselwirkung benachbarter Se-Atome führt zu einer Aufspaltung der $4p_{\pi}$ -Orbitale in zwei Molekülorbitale, wobei die Energiedifferenz der Zustände durch den Diederwinkel bestimmt wird. Bei der Untersuchung der Polyselenoether hatte sich die gegenseitige Beeinflussung der Selenatome als günstig in bezug auf die gewünschte Donizität erwiesen. Es war zu erwarten, daß dies bei den Diseleniden ebenso der Fall ist, wobei durch Substitution von R in R-Se-Se-R die Möglichkeit gegeben war, den Diederwinkel und damit die Aufspaltung der $4p_{\pi}$ -Orbitale zu beeinflussen.

7.2. Präparative Ergebnisse mit Diphenyldiselenid (16)

Der sich bei der Darstellung von Ph_2Se im Destillationskolben bildende Rückstand wird mit siedendem Methanol ausgezogen und mehrfach aus Methanol umkristallisiert. Es werden hellgelbe Kristalle mit einem Festpunkt von $62,5^\circ\text{C}$ erhalten (16).

Werden bei RT methanolische Lösungen von Hg_2X_2 ($\text{X} = \text{NO}_3^-$, ClO_4^- , CF_3COO^-) zu einer methanolischen Lösung von Ph_2Se_2 gegeben, entfärbt sich die Lösung und nach einiger Zeit kann die Abscheidung von elementarem Quecksilber beobachtet werden. Wird die Reaktion bei -80°C durchgeführt, fällt mit Chlorat(VII) und mit Nitrat ein gelblicher Niederschlag, der sich bei dieser Temperatur ohne Zersetzung isolieren läßt. Bei Erwärmen auf RT tritt nach etwa 10 Minuten Verfärbung unter Disproportionierung ein. Die sofort durchgeführten Analysen ergaben für beide Verbindungen Daten, wie sie für 1:1-Addukte zu erwarten sind.

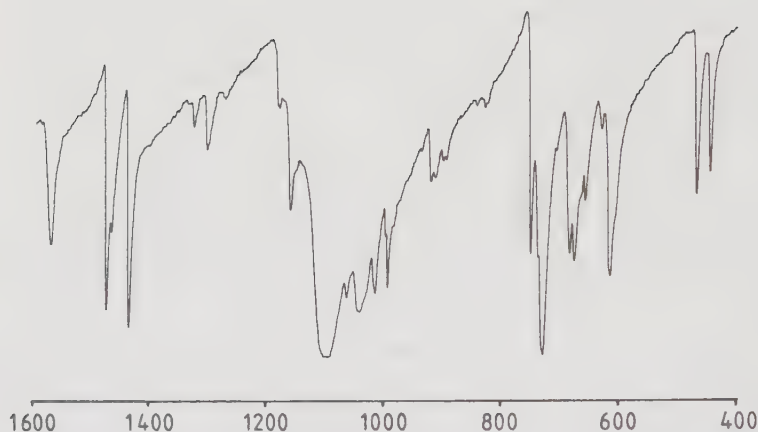


Abb. 7: IR-Spektrum der roten Modifikation von
 $\text{Hg}_2(\text{Se}(\text{Ph})_2)_4(\text{ClO}_4)_2$ (2)

Da beide Kristallsorten eine Stöchiometrie $\text{Ph}_2\text{Se}:\text{Hg}_2$ wie 4:1 aufwiesen, war zu klären, ob der Farbunterschied auf die Teilchengröße der Kristallite oder einen etwaigen Lösungsmitelein-schluß, wobei H_2O - bzw. CH_3OH -Moleküle in Frage gekommen wären, oder aber auf ein Strukturphänomen zurückzuführen sei. Guinier-aufnahmen (s. Abb. 8) und IR-Spektren (s. Abb. 6, 7) der bei-den Kristallsorten sind deutlich voneinander verschieden.

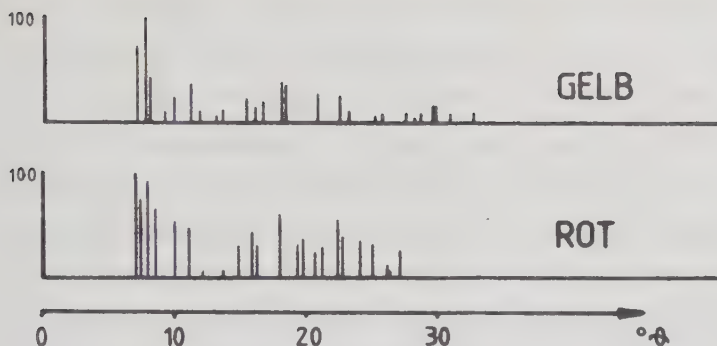


Abb. 8: Guinieraufnahmen der beiden Modifikationen von $\text{Hg}_2(\text{Se}(\text{Ph})_2)_4(\text{ClO}_4)_2$

Da im Massenspektrum der Verbindung kein H_2O bzw. CH_3OH gefunden wurde, war davon auszugehen, daß das 4:1-Addukt polymorph auftritt. Diese Annahme konnte durch Röntgenstrukturanalysen (s. 3.2.) bestätigt werden.

Durch Variation der Konzentrationen der Reaktanden und des Temperaturprofils der Reaktion wurde ohne Erfolg versucht, eine der beiden Modifikationen gezielt zu erhalten. Eine Trennung der Kristallsorten konnte jedoch ohne größere Schwierigkeiten visuell vorgenommen werden. Im Festkörper-UV-Spektrum liegt das Absorptionsmaximum der gelben (1) bei ca. 380 nm, das der roten Modifikation (2) ist um 50 nm bathochrom verschoben.

Nachdem röntgenographisch festgestellt wurde, daß die rote Modifikation eine geringfügig höhere Dichte aufweist, wurde versucht, die gelbe in die rote Modifikation zu überführen. Bei Raumtemperatur ließ sich nach einem Zeitraum von

12 Monaten keine Umwandlung feststellen, ebensowenig bei zwei Proben, die in Kapillarröhrchen eingeschmolzen, bei 80° über einen Zeitraum von 5 Tagen getempert wurden. Beim Erwärmen verhalten sich beide Modifikationen thermochrom, d.h., es wird eine reversible Farbänderung, wie in thermochromen Lösungen beobachtet. Nachdem sich die Farbvertiefung von gelb bis dunkelrot kontinuierlich und ohne plötzlichen Wechsel vollzieht, muß angenommen werden, daß unter diesen Bedingungen kein polymorpher Übergang stattfindet.

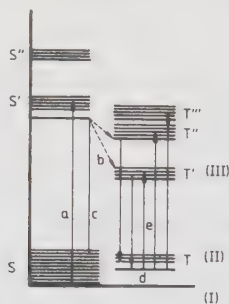


Abb. 9: Schema wie es von GRUBB und KISTIAKOWSKY ⁶⁵⁾ allgemein für thermochromes und photochromes Verhalten vorgeschlagen wird.

- a) Primärer Strahlungsprozess,
- b) strahlungsloser Übergang,
- c) Fluorescenz,
- d) diese Lücke kann thermisch überbrückt werden, wenn sie klein genug ist,
- e) photochrome Bande

Es ist vielmehr anzunehmen, daß die reversible Farbänderung der Kristalle von der unterschiedlichen Population eines angeregten Zustandes (II), der sich energetisch einige Joule über dem Grundzustand (I) befindet, herrührt. Abb. 9 zeigt

ein Schema, wie es von GRUBB und KISTIAKOWSKY ⁶⁵⁾ allgemein für thermochromes Verhalten angegeben wird. In Abb. 10 sind die DTA-Diagramme der beiden Modifikationen wiedergegeben, die bei sehr langsamem Aufheizen erhalten wurden und die unterhalb der stark endothermen Abspaltung von zwei Molekülen Ph_2Se bei der roten Modifikation einen kleinen Bauch zeigen, der im Kurvenverlauf der gelben Modifikation fehlt. Möglicherweise wandelt sich hier die rote- endotherm in die gelbe Modifikation um.

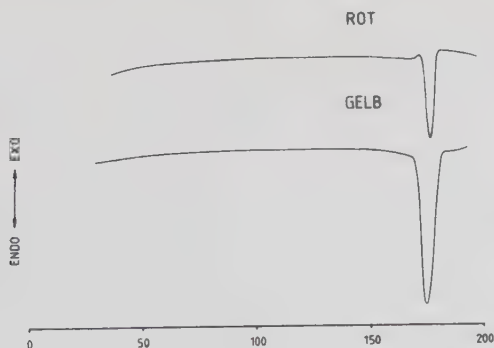


Abb. 10: DTA-Aufnahmen der beiden Modifikationen

Beide Modifikationen verlieren in Anwesenheit von aprotischen Lösungsmitteln zwei Moleküle des Liganden. Gleiches tritt bei längerem Erhitzen über 150°C ein. Die Entfernung von zwei Molekülen Ph_2Se erfolgt reversibel, d.h., der Ligand muß aus dem Gleichgewicht entfernt werden. Die resultierende 2:1-Chlorat(VII)-Verbindung (4) ist wie die entsprechende Nitrat-Verbindung (3) farblos.

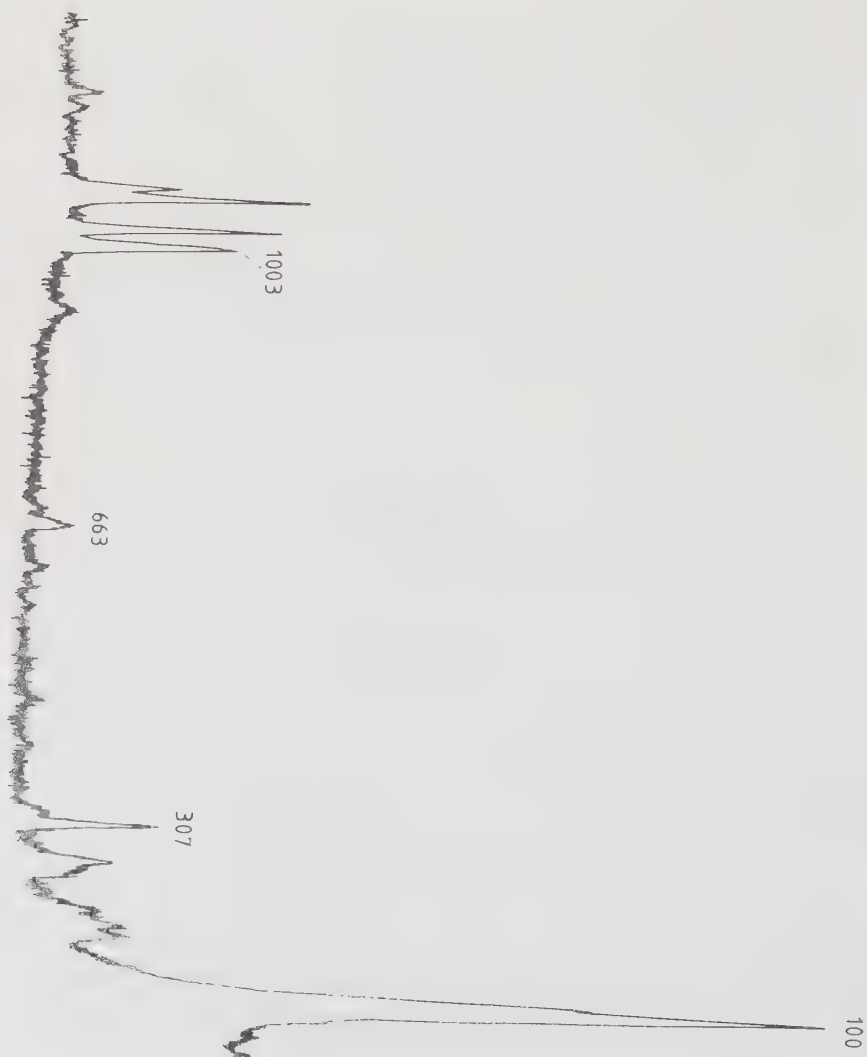


Abb. 11: Ramanspektrum der roten Modifikation von
 $\text{Hg}_2(\text{Ph}_2\text{Se})_4(\text{ClO}_4)_2$

Durch Vergleich der Guinier-Aufnahmen (s. Abb. 8) wurde sichergestellt, daß beide Modifikationen zu nur einer Form von 4 führen. 4 verfärbt sich gelb an der Oberfläche in Gegenwart von Lösungsmittelspuren. Da die Diphenylselenidmoleküle unter Erhalt des Kristallhabitus abgegeben werden, ist zu vermuten, daß am Platz der Liganden Hohlräume entstanden sind, in die bestimmte Lösungsmittel eingebaut werden können. Der chromogene Charakter der Hg-Hg-Einheit bleibt somit auch dann erhalten, wenn anstelle der entfernten Diphenylselenid-Moleküle Koordinationsstellen von Lösungsmittelliganden eingenommen werden. Unmittelbar aus den Ausgangsverbindungen ist die 2:1-Verbindung nicht zugänglich.

3.2. Die Festkörperstrukturen der gelben und orangeroten Modifikation des Tetrakis(diphenylseleno)-diquecksilber(I)-bis(chlorat(VII))

Bei der Umsetzung von Diphenylselenid mit Quecksilber(I)-Chlorat(VII) wurden eine gelbe (1) und eine rote (2) Modifikation des Tetrakis(diphenylseleno)-diquecksilber(I)-bis(chlorat(VII)) erhalten. Die ramanpektroskopischen Daten ließen verschiedene Hg-Se-Bindungssysteme erwarten. Im IR-Spektrum deutete die unterschiedliche Aufspaltung der "out of plane"-Phenylschwingungen (s. Abb. 23) auf unterschiedliche Packungsdichten hin.

Die Strukturuntersuchung der gelben und der roten Verbindung wurde nicht zuletzt deshalb durchgeführt ^{*)}, da die bekannten

^{*)} an dieser Stelle möchte ich mich bei Herrn Dr. G. Liehr bedanken, der die Strukturuntersuchungen durchgeführt hat.

Quecksilber(I)-Verbindungen in nur einer Modifikation beschrieben sind, und es von Interesse schien, festzustellen, ob die Verbindung dimorph vorliegt, worauf die analytischen Daten hindeuteten.

3.2.1. Beschreibung der gelben Modifikation (1) ⁶⁶⁾

Kristalldaten:

$[(C_6H_5)_2Se]_4Hg_2(ClO_4)_2$, Molmasse 1532.7, monoklin,
 $a = 1391.08(8)$, $b = 1457.5(9)$, $c = 1210.9(6)$ pm, $\beta = 92.6^\circ$,
 $D_m = 2.27 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (pyknometrisch unter n-Hexan), $Z = 2$,
 $D_c = 2.08 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $V = 2452.10^6 \text{ pm}^3$, Raumgruppe $P2_1/n$, Standardaufstellung $P2_1/c - C_{2h}^5$ (Nr. 14).

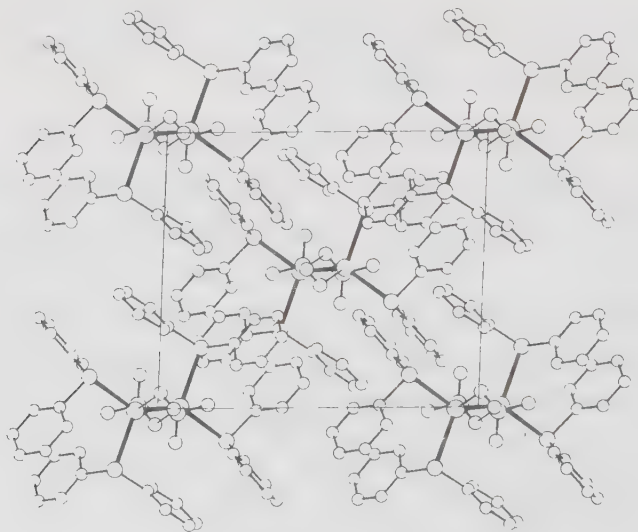


Abb. 12: Projektion des Elementarzelleninhalts von 1 längs der b -Achse

Aus Abbildung 12 ist zu erkennen, daß die Struktur aus diskreten Kationen aufgebaut ist, welche die Symmetrie $\bar{1}$ aufweisen. Die Anionen sind im Gitter so angeordnet, daß sich jeweils ein Sauerstoffatom eines ClO_4^- -Anions in "zweitnächster" Nachbarschaft eines Quecksilber-Atoms der Hg_2 -Gruppe befindet. Damit ist jedes Hg-Atom der Hg_2 -Gruppe vierfach koordiniert von einem Hg-, zwei Se- und einem O-Atom umgeben. Alle weiteren in der Struktur auftretenden Atomabstände zwischen den genannten Atomen liegen oberhalb von 350 pm; demnach sind keine Wechselwirkungen zwischen den obengenannten Einheiten zu erwarten. Werden die Schwerpunkte der Moleküle betrachtet, so läßt sich die Packung als eine monoklin verzerrte Variante des W-Typs mit nicht sphärischer Raumerfüllung charakterisieren. Die berechneten Atomparameter sind der Tabelle 3 (S. 34) zu entnehmen.

Die anisotropen Temperaturfaktoren der vier Schweratome sind in Tabelle 4 aufgeführt.

Tab.4: Anisotrope Temperaturfaktoren mit Standardabweichungen

Die anisotropen Temperaturfaktoren sind hier definiert als

$$\exp(-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)).$$

	β_{11}		β_{22}		β_{33}		β_{12}		β_{23}		β_{13}	
Hg	395	3	345	4	800	6	41	5	70	4	8	4
Se(1)	451	11	275	10	664	16	78	10	82	11	2	8
Se(2)	617	12	427	12	592	17	117	12	94	12	12	9
Cl	488	36	320	25	624	41	29	25	118	27	9	22

Tab. 3: Atomparameter mit Standardabweichungen in Einheiten
der letzten Stelle sowie isotrope Temperaturfaktoren
(alle B-Werte $\times 10^2$)

Atom	x		y		z		B	
C(11)	0.30764	107	0.34882	102	0.00858	130	364	37
C(12)	0.38872	112	0.40114	129	-0.00246	157	513	46
C(13)	0.45217	123	0.37698	135	0.91092	165	618	54
C(14)	0.42791	137	0.31022	140	0.83588	175	657	55
C(15)	0.34725	139	0.25681	140	0.85102	179	648	55
C(16)	0.28356	106	0.27618	112	0.93809	148	409	40
C(21)	0.27436	89	0.47733	103	0.19123	117	272	39
C(22)	0.25917	108	0.06559	102	0.33602	125	372	36
C(23)	0.21728	109	0.14167	112	0.27628	134	406	40
C(24)	0.14880	109	0.12284	115	0.19207	130	419	41
C(25)	0.11809	108	0.03654	130	0.16698	136	456	43
C(26)	0.34406	99	0.46073	104	0.27625	123	338	36
C(31)	0.02280	111	0.46262	130	0.70311	131	486	45
C(32)	0.99033	100	0.44302	117	0.28704	122	381	36
C(33)	0.07104	131	0.39869	146	0.34384	146	584	50
C(34)	0.13359	131	0.45063	169	0.41543	148	623	51
C(35)	0.38884	114	0.04694	165	0.07766	139	560	48
C(36)	0.46483	123	0.09082	137	0.13534	159	550	49
C(41)	0.26823	106	0.99003	125	0.73499	137	411	39
C(42)	0.29231	103	0.47539	131	0.67863	135	449	43
C(43)	0.13526	120	0.04103	167	0.83180	168	638	54
C(44)	0.12102	122	0.11553	142	0.75755	155	542	48
C(45)	0.18163	121	0.12398	118	0.66862	147	484	45
C(46)	0.25975	116	0.06184	120	0.65665	136	446	49
O(1)	-0.00705	154	0.28237	96	0.05664	172	1189	61
O(2)	0.44966	95	0.35623	77	0.49912	105	627	35
O(3)	0.34385	115	0.24564	154	0.51348	177	1325	70
O(4)	0.44076	138	0.23424	116	0.37739	121	1040	55

Abbildung 12 ist zu entnehmen, daß die Hg_2Se_4 -Einheit annähernd eben gebaut ist, wobei die Hg-Atome 13.8 pm ober- bzw. unterhalb der von vier Se-Atomen aufgespannten Ebene liegen. Der Diederwinkel $\text{Se}(1)\text{Hg}\overline{\text{Hg}}\text{Se}(2)$ (das Symbol $\overline{}$ kennzeichnet die inversionserzeugten Atome im Molekül) beträgt 20° .

Die Geometrie der Hg_2Se_4 -Baugruppe sowie alle weiteren geometrischen Beziehungen wurden mit Hilfe des Abstand-Winkelprogrammes "XANADU" ⁶⁷⁾ an der Cyber des Regionalen Rechenzentrums Erlangen errechnet. Aus Abbildung 13 wird die Konstitution von 1 ersichtlich.

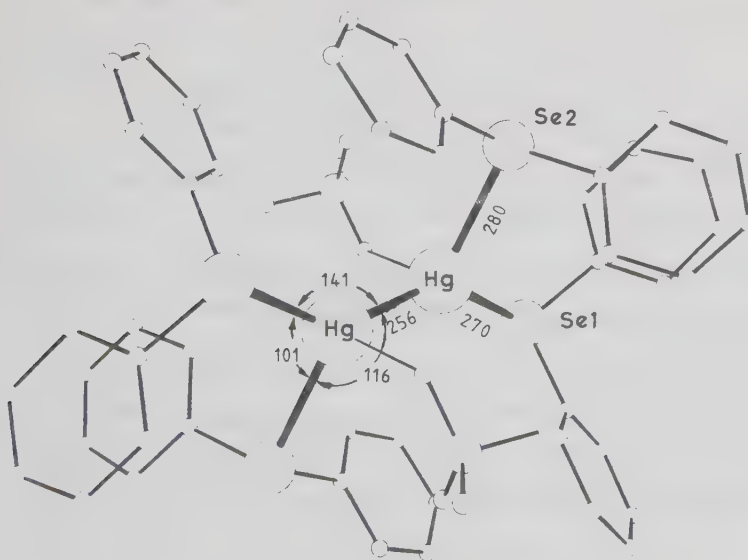
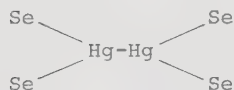


Abb. 13: Konstitution von 1 mit wichtigen Atomabständen und Bindungswinkeln

Die wohl interessanteste Frage, welche die Struktur von 1 aufwirft, ist die nach der Ursache des annähernd planaren Bauprinzips des Schweratom-Gerüsts. Bei freier Drehbarkeit um die Hg-Hg-Bindung wäre eher eine gestaffelte Anordnung der Liganden zu erwarten, da dies infolge größerer intramolekularer Se-Se-Abstände sterisch günstiger sein sollte. Schließt man aus, daß rein zufällig die vier Hg-Se-Bindungen in einer Ebene liegen, so bedeutete dies, daß die Hg-Hg-Bindung (im System Hg_2Se_4) invariant gegenüber einer Drehung um die Hg-Hg-Achse ist.



Die Metall-Metall-Bindung läßt sich in diesem Bild nicht als Einfachbindung durch das $6s^2$ -Elektronenpaar beschreiben, vielmehr muß angenommen werden, daß Doppelbindungsanteile vorliegen, die verantwortlich für die Hinderung der freien Drehung um die Hg-Hg-Achse sind.

In einem qualitativen MO-Schema läßt sich die Hg-Hg-Doppelbindung folgendermaßen darstellen (Abb. 14).

Durch LCAO-Kombination symmetrieäquivalenter unbesetzter $6\pi^*$ -MO's mit besetzten $5\pi_d^*$ -MO's, sowie unbesetzter $6\sigma^*$ -MO's mit besetzten $5\sigma_d^*$ -MO's, erfolgt eine Absenkung der bindenden wie der antibindenden, vollbesetzten $5d$ -MO's. Daraus resultiert eine Nettobindungsverstärkung.

Aufgrund des Hg-Hg-Abstandes, der immer in der Größenordnung von 249.5 bis 254 pm gefunden wurde, hat GRDENIC⁶⁸⁾ einen $d\pi-p\pi$ -Anteil der Hg-Hg-Bindung postuliert, da diese Abstände geringer sind als die Summe der kovalenten Radien (130 pm) für kollineare Bindungen in Quecksilber-Verbindungen.

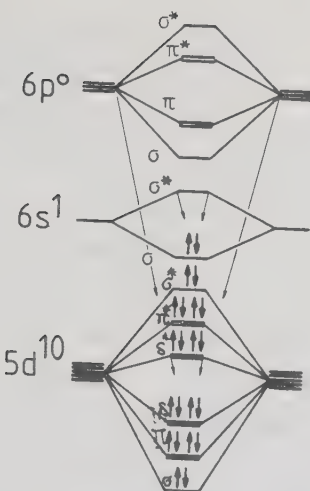


Abb.14: Qualitatives MO-Schema der Hg-Hg-Bindung bei D_{2h} -Symmetrie

Diese zusätzliche Bindung ließe sich qualitativ durch obiges MO-Schema erklären. Eine Metall-Metall-Bindung zwischen Kationen mit aufgefüllter d-Schale wurde auch für Cu(I) aufgrund des kurzen Cu-Cu-Abstandes postuliert ⁶⁹⁾.

Durch die planare Anordnung des Kationengerüsts sind Rückbindungen aus besetzten, antibindenden $d\pi_{xz}^*$ MO's des Hg_2^{2+} in leere $d\pi_{xz}$ -MO's des Selen möglich (Abb. 15), dabei wären vier LCAO-Kombinationen erlaubt, von denen zwei entartet auftreten würden (Abb. 16).

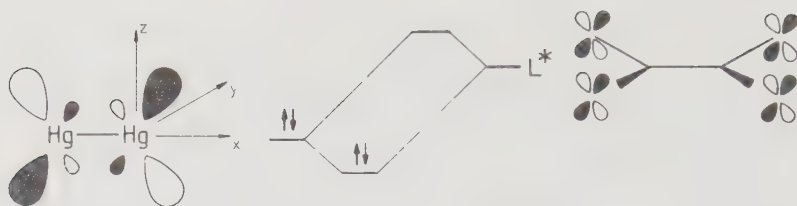


Abb. 15: Metall-Selen-Rückbindung

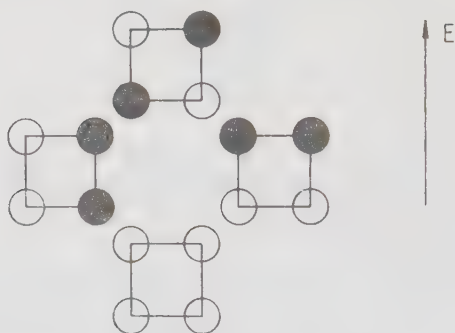


Abb. 16: LCAO-Kombinationen bei Metall-Selen-Rückbindung

Ein formal vergleichbares Strukturelement findet sich im Hg(I)-1.8-naphtyridin(napy)-Komplex ⁵²⁾ (s.S.14); in dieser Verbindung liegen die Hg-Atome allerdings 32 pm aus der von vier N-Atomen beschriebenen Ebene heraus.

Die Hg-Se-Bindungen weisen unterschiedliche Abstände auf ($d(\text{Hg-Se}) = 270$ bzw. 280 pm). Der kürzere Abstand liegt in dem Bereich, der für eine kovalente Hg-Se-Bindung in tetraedrischer Umgebung des Hg-Atoms erwartet wird. Von GRDENIC ⁷⁰⁾ wird für sp^3 -hybridisiertes Hg(II) $d(\text{Hg-Se}) = 262$ pm angegeben, wobei zu berücksichtigen ist, daß das höher geladene Kation

kürzere Bindungen ausbildet. Der von 180° abweichende Bindungswinkel ($\angle \text{Hg-Hg-Se}(1) = 141^\circ$) zeigt an, daß die zu erwartende lineare Koordination eines Hg-Atoms durch die Bindung eines zweiten Diphenylselenids erweitert worden ist. Der Bindungswinkel ($\angle \text{Hg-Hg-Se}(2) = 116^\circ$) des schwächer gebundenen Selenatoms beträgt nur noch 116° ; zum Vergleich beträgt die Differenz der Hg-N-Abstände 75 pm in der HgN_2 -Gruppe des Hg(I) -Napy-Komplexes, d.h. die N-Atome sind stark asymmetrisch an Quecksilber gebunden.

Während die Bindung des zweizähnigen Napy wohl im wesentlichen über ein N-Atom erfolgt, sind in der Hg_2Se_4 -Baueinheit beide Selenatome, wenn auch unterschiedlich stark, an die Hg-Atome kovalent gebunden. Das dimere Kation verliert den chromogenen Charakter, den es in der Hg_2Se_4 -Einheit zeigt, wenn durch Abspaltung (s. B. 3.1.) von zwei Molekülen Diphenylselenid die Hg_2Se_2 -Einheit entsteht.

Ein weiteres Indiz für die starke Bindungsbeteiligung beider Selenatome liefert das Schwingungsverhalten der $\text{Hg}_2\text{Se}_{4(2)}$ -Gruppe, da nach der Entfernung von vier Molekülen Ph_2Se aus der Elementarzelle die Frequenz der Atmungsschwingung charakteristisch von 100 auf 112 cm^{-1} verschoben ist.

Tab. 5: Wichtige Atomabstände in pm und Bindungswinkel
(mit Standardabweichungen)

a) Koordination des Hg		Winkel in Grad	
Hg-Hg	255.79(8)	Hg-Hg-Se(1)	141.05(5)
Hg-Se(1)	270.12(16)	Hg-Hg-Se(2)	116.39(5)
Hg-Se(2)	280.17(180)	Hg-Hg-O(1)	103.30(41)
Hg-O(1)	270.54(162)	Se(1)-Hg-Se(2)	100.56(5)
b) Koordination des Se(1)		Winkel in Grad	
Se(1)-Hg	270.12(16)	Hg-Se(1)-C(11)	101.14(46)
Se(1)-C(11)	188.52(157)	Hg-Se(1)-C(21)	103.62(41)
Se(1)-C(21)	192.02(144)	C(11)-Se(1)-C(21)	101.69(63)
c) Koordination des Se(2)		Winkel in Grad	
Se(2)-Hg	280.17(180)	Hg-Se(2)-C(31)	96.19(49)
Se(2)-C(31)	191.57(161)	Hg-Se(2)-C(41)	101.47(51)
Se(2)-C(41)	193.91(165)	C(31)-Se(2)-C(41)	101.97(71)
d) C-C-Abstände in den Phenylringen (Mittelwerte)			
Ring 1: 139.89(260); Ring 2: 139.65(220); Ring 3: 140.96(250)			
Ring 4: 140.84(250)			
e) Struktur der Chlorat(VII)-Anionen			
Cl-O(1)	132.54(195)	O(1)-Cl-O(2)	110.28(89)
Cl-O(2)	136.94(119)	O(2)-Cl-O(3)	106.02(112)
Cl-O(3)	137.88(174)	O(3)-Cl-O(4)	104.91(123)
Cl-O(4)	137.42(154)	O(4)-Cl-O(1)	114.44(121)

Die Winkel Hg-Se-C liegen zwischen 96° und 104° , wobei die durchschnittlichen Werte am Se(2)-Atom 3.5° kleiner sind. Wegen der von 90° abweichenden Hg-Se-C-Winkel erfolgt die Hg-Se-Bindung nicht ausschließlich über ein einsames n_π -Elektronenpaar des Selenatoms, sondern über ein durch Kombination der Wellenfunktionen der freien Elektronenpaare (n_σ und n_π) des

Selenatoms entstandenes Molekülorbital, das mit dem $6s^*_{\text{Se}}-\text{MO}$ des Hg_2^{2+} in Wechselwirkung tritt. Dabei ist zu erkennen, daß der Anteil des n_{Se} -Elektronenpaares an der Hg-Se-Bindung im Falle des schwächer gebundenen Se(2)-Atoms größer ist ($\angle \text{Hg-Se(2)-C} < \angle \text{Hg-Se(1)-C}$).

In Organo-Selen-Verbindungen zeigt der C-Se-C-Winkel, abhängig vom Bindungstyp, eine bestimmte Regelmäßigkeit. Während er zwischen zwei aliphatischen C-Atomen etwas weniger als 100° ⁷¹⁾ beträgt, liegt er zwischen zwei aromatischen Ringen nahe 107° ($(\text{p-Tolyl})_2\text{Se}$: $\angle \text{C-Se-C} = 106^\circ$) ⁷²⁾. Durch die Koordination an die Hg_2 -Gruppe wird der Winkel ($\angle \text{C-Se(1)-C} = 101.7^\circ$) gegenüber dem für das freie Molekül erwarteten Betrag um 5° verkleinert, was auf eine signifikante Störung der Bindungsverhältnisse im koordinierten $\text{Se}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ -Molekül hinweist.

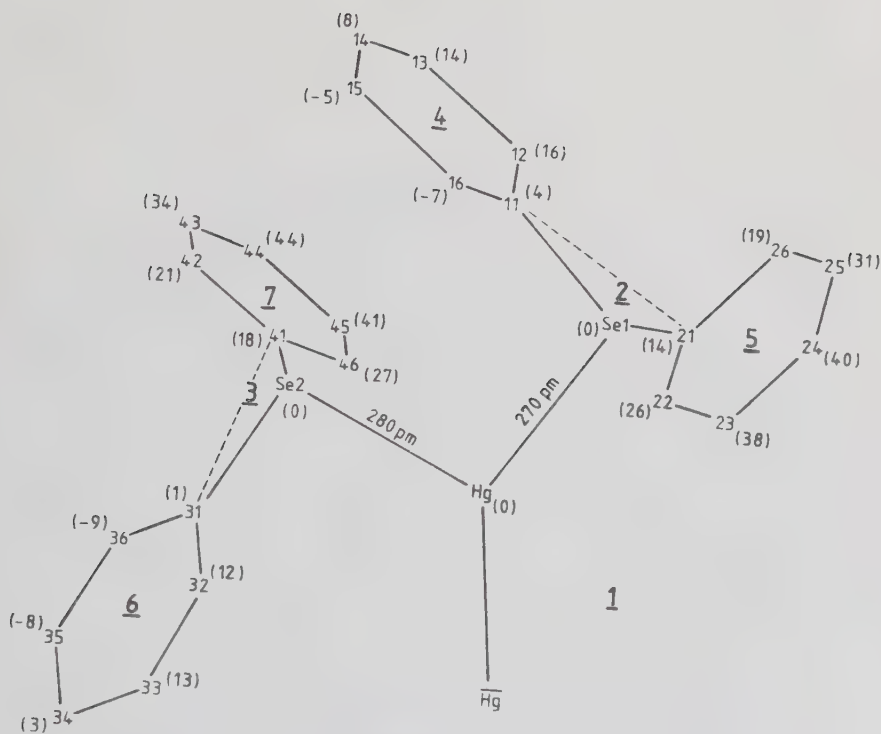
Diese Vermutung wird gestützt durch die beobachteten C-Se-Abstände (s. Tab. 5 b,c), die für das stärker gebundene Se-Atom ($\bar{d}(\text{C-Se(1)}) = 190.2$) gemittelt 3 pm unter dem für aromatische Selenide charakteristischen C-Se-Abstand von 193 pm ⁷¹⁾ liegen. Der durchschnittliche C-Se-Abstand des schwächer gebundenen Selen-Atoms ($\bar{d}(\text{C-Se(2)}) = 192.8$) befindet sich in dem erwarteten Bereich. Der mittlere C-Se(1)-Abstand liegt zwischen C-Se-Einfachbindungsabstand in aromatischen Seleniden und C-Se-Mehrfachbindungsabstand in Selenophen-Derivaten, wobei allerdings die relativ großen Standardabweichungen zu berücksichtigen sind. Das Elektronendefizit der koordinierten Se-Atome kann offensichtlich durch Metallrückbindung nicht vollständig ausgeglichen werden. Die C-Se-Bindungsverkürzung

deutet auf einen partiellen Doppelbindungscharakter der C-Se(1)-Bindung, der mit Verkleinerung des C-Se(1)-C-Winkels verbunden ist. Die positive Ladung des Kations wird somit teilweise über das π -Elektronensystem des Aromaten stabilisiert.

Von TAYLOR ⁵⁰⁾ wurde die beobachtete Planarität des Kations $[\text{Hg}_2(4\text{-cyanopyridin})_2]^{2+}(\text{ClO}_4)_2$ als eine Konsequenz der Elektronendelokalisation der konjugierten Liganden erklärt, wobei die Konjugation über die Hg-Hg-Einheit erfolge. Von je zwei Phenylringen an einem Selenatom in 1 ist jeweils nur einer als konjugiert zu betrachten, da nur jeweils einer annähernd in der Hg_2Se_4 -Ebene liegt (s.Abb.17).

Die durchschnittlichen C-C-Bindungslängen in den Phenylringen ($\bar{d}(\text{C-C}) = 140.5$) entsprechen den Literaturwerten; wegen der großen Standardabweichungen ist eine Aussage über die Feinstruktur der Ringe nicht sinnvoll. Abb. 17 stellt eine Projektion der kristallographisch unabhängigen Hälfte des Kations auf die HgSe(1)-Se(2)-Ebene dar, welche die Torsionen der Phenylringe aus dieser Ebene, sowie die gegenseitige Anordnung der Phenylringebenen zeigt. Die Ebenen sind von 1 bis 7 durchnumeriert.

LE FÈVRE und SAXBY ⁷³⁾ haben aus Dipol-Messungen den Torsionswinkel θ der Phenylringe in Ph_2Se aus der C-Se-C-Ebene mit 48° kalkuliert (s.Abb. 18).



Ebene 1 = $\text{Hg} \begin{matrix} \text{Se1} \\ \text{Se2} \end{matrix}$, Höhen-Einheiten in Zahlenklammern

Abb. 17: Kristallographisch unabhängige Hälfte des Kations der Verbindung 1

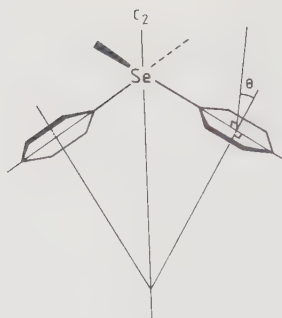


Abb. 18: Torsionswinkel θ der Phenylringe im Ph_2Se

Für Verbindung 1 errechnen sich für die Phenylringe vier verschiedene Torsionswinkel mit 3° und 96° am $\text{Se}(1)$ -Atom resp. 43° und 87° . Die Normalen der Phenylringe stehen an beiden Selenatomen annähernd senkrecht aufeinander ($6/7 = 80^\circ$, $4/5 = 95^\circ$).

Früher ist festgestellt worden, daß sich der Winkel zwischen den Ebenen der Phenylringe (ϕ) vergrößert, wenn sich die KZ am Se-Atom erweitert (z.B. $(p\text{-Tolyl})_2\text{Se}$: $\phi = 55^\circ$ ⁷²⁾ und $(p\text{-Tolyl})_2\text{SeBr}_2$: $\phi = 80^\circ$ ⁷⁴⁾).

Aus der Abbildung 17 ist zu erkennen, daß die Phenylringe 4 und 7 plan übereinander zu liegen kommen; der Anstellwinkel der Ebenen errechnet sich zu 7° . Die Normalen der Ebenen 5 und $\bar{6}$ (inversionserzeugt) bilden einen Winkel von 169° , der Ebenenabstand zwischen 5 und $\bar{6}$ ($d(\text{C}(25)\text{-C}(\bar{34})) = 420 \text{ pm}$, $d(\text{C}(25)\text{-C}(\bar{36})) = 400 \text{ pm}$) ist etwas größer als die Summe der "half-thickness" van der Waals Radien (340 pm) zweier Benzolringe ⁷⁵⁾.

Aus den Diederwinkeln SeHgSeC (s.Tab.4) ist zu ersehen, daß jeweils eine C-Se-Bindung ($\text{C}(11)\text{Se}(1)$, $\text{C}(31)\text{Se}(2)$) annähernd in der HgSe_2 -Ebene liegt, während die andere C-Se-Bindung im Winkel von 74° ($\text{C}(21)\text{Se}(1)$) bzw. spiegelbildlich im Winkel von 116° ($\text{C}(41)\text{Se}(2)$) auf dieser Ebene steht.

Tab. 4: Diederwinkel SeHgSeC

$\text{Se}(2)\text{-Hg-Se}(1)\text{-C}(11)$	11.37°
$\text{Se}(2)\text{-Hg-Se}(1)\text{-C}(21)$	116.45°
$\text{Se}(1)\text{-Hg-Se}(2)\text{-C}(31)$	176.61°
$\text{Se}(1)\text{-Hg-Se}(2)\text{-C}(41)$	73.01°

In den von KEPTERT et al.¹⁾ bestimmten $\text{Hg}_2\text{I}_n(\text{ClO}_4)_2$ -Verbindungen ist das Volumen senkrecht zur Hg-Hg-Achse von den Chlorat(VII)-Spezies besetzt, mit Hg...O-Kontakten zwischen 280 und 300 pm. In Verbindung 1 erfolgt der Hg...O-Kontakt analog in der Normalen zur Hg-Hg-Achse ($\text{Hg-Hg-O}(1) = 103^\circ$) in einem etwas kürzeren Abstand ($d(\text{Hg-O}) = 271 \text{ pm}$). Der Mittelwert $\bar{d}(\text{Cl-O}) = 137 \text{ pm}$ ist kürzer als der Cl-O-Abstand des ungestörten Ions $d(\text{Cl-O}) = 145 \text{ pm}$ ⁷⁶⁾. Wegen der großen Temperaturfaktoren verbietet sich eine weitergehende Diskussion der ClO_4^- -Geometrie. Das Anionen-Schwingungsteilspektrum (s.S.68) deutet auf eine Störung der Tetraedersymmetrie hin. Bemerkenswert ist, daß der Hg-Hg-Abstand ($d(\text{Hg-Hg}) = 255.79 \text{ pm}$), der längste ist, der bisher beobachtet werden konnte. Vergleichbare Hg-Hg-Abstände wurden unter A 3.3.3. diskutiert. Die mit der Hg_2^{2+} -Hantel in Größe und Elektronenaffinität vergleichbare I_2 -Hantel weist in der Verbindung $\text{Se}_2\text{C}_4\text{H}_8 \cdot 2 \text{ I}_2$ ⁷⁷⁾

einen um 8 pm gegenüber der analogen S-Verbindung ⁵⁹⁾ vergrößerten I-I-Abstand auf (s. Abb. 19), der durch die stärkere Se-I-Bindung verursacht ist.

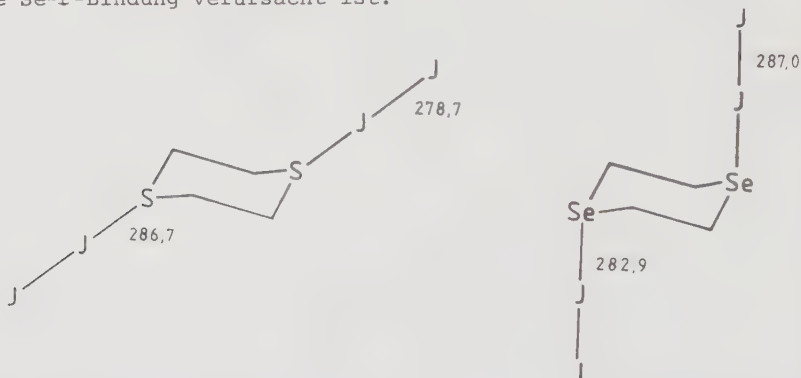


Abb. 19: I-I-Abstand in Abhängigkeit von der I-X (X = Se) Bindungslänge

Analog wird der lange Hg-Hg-Abstand in Verbindung 1 auf die Stärke der Hg-Se-Bindungen sowie auf die koordinative Beanspruchung der Hg₂-Hantel zurückgeführt.

3.2.2. Das rote Hg₂[Se(C₆H₅)₂]₄(ClO₄)₂ und vergleichende Betrachtung der beiden Modifikationen ⁷⁸⁾

Kristalldaten von 2:

[C₆H₅)₂Se]₄Hg₂(ClO₄)₂, Molmasse = 1532.7, monoklin, a = 1160.9, b = 1446.2, c = 1439.1 pm, β = 98.2°, D_m = 2.27 g·cm⁻³ (pyknometrisch unter n-Hexan), Z = 2, D_c = 2.13 g·cm⁻³, V = 2392·10⁶ pm³, Raumgruppe P2₁/n (Standardaufstellung P2₁/c-C_{2h}⁵ (Nr. 14). μ(Mo-Kα) = 95.6 cm⁻¹. Zur Vermessung kam eine Kristallkugel mit r = 14·10⁻³ cm (μ·r = 1.34).

Farbe der Kristalle: orangerot.

Den Daten ist zu entnehmen, daß die rote Modifikation (2)

($V_{\text{mol}} = 2392 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$) im Vergleich zur gelben (1)

($V_{\text{mol}} = 2452 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$) eine etwas größere Röntgendichte besitzt.

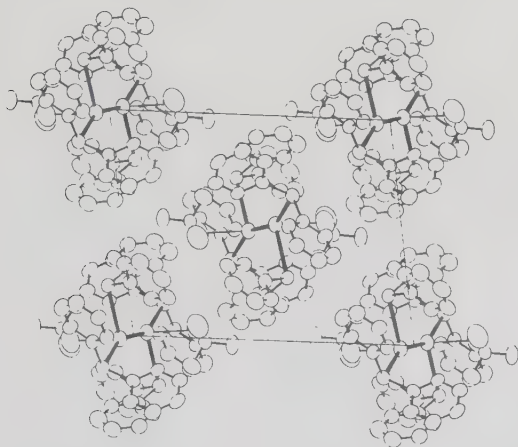


Abb. 20: Einheitszelle der Verbindung 2, Blickrichtung entlang der b-Achse

Aus Abbildung 20 wird ersichtlich, daß 2 analog zu 1 aufgebaut ist, d.h. die Struktur besteht aus diskreten Kationen, wobei Hg...O-Kontakte zum ClO_4 -Anion senkrecht zur Hg_2Se_4 -Ebene erfolgen.

Die für 1 eingeführte Notation wird im folgenden beibehalten; zur Unterscheidung wird nach dem Atomsymbol von 2 ein Strich gesetzt.

Tab. 7: Atomparameter mit Standardabweichungen in Einheiten
der letzten Stelle

Atom	x	y	z
Hg	0.0160(1)	0.0736(0)	0.0492(0)
Se(1)	0.1474(2)	0.2132(1)	0.1218(1)
Se(2)	-0.2181(1)	0.1342(1)	0.0720(1)
Cl	-0.0179(4)	-0.0527(3)	0.2536(3)
O(1)	0.0349(14)	0.0315(12)	0.2282(11)
O(2)	-0.0252(12)	-0.0463(10)	0.3506(8)
O(3)	-0.1272(11)	-0.0579(11)	0.1969(10)
O(4)	0.0537(15)	-0.1177(13)	0.2339(12)
C(12)	0.2959(13)	0.3304(12)	0.0361(12)
C(13)	0.3322(15)	0.3726(13)	-0.0429(13)
C(14)	0.2852(14)	0.3576(12)	-0.1305(12)
C(15)	0.1937(13)	0.2971(12)	-0.1457(12)
C(16)	0.1490(12)	0.2527(12)	-0.0729(11)
C(11)	0.2010(12)	0.2719(10)	0.0168(10)
C(22)	-0.0307(14)	0.2798(12)	0.2214(12)
C(23)	-0.1089(15)	0.3430(14)	0.2432(13)
C(24)	-0.1351(15)	0.4208(13)	0.1900(13)
C(25)	-0.0741(14)	0.4418(13)	0.1197(12)
C(26)	0.0118(13)	0.3818(11)	0.0974(11)
C(21)	0.0318(13)	0.3015(10)	0.1473(10)
C(32)	-0.3146(13)	0.0474(12)	-0.1052(12)
C(33)	-0.3819(16)	-0.0218(14)	-0.1570(14)
C(34)	-0.4191(15)	-0.0969(13)	-0.1098(13)
C(35)	-0.4020(14)	-0.1037(12)	-0.0153(12)
C(36)	-0.3441(14)	-0.0327(11)	0.0355(11)
C(31)	-0.3001(13)	0.0413(11)	-0.0072(11)
C(42)	-0.3167(14)	0.3078(12)	0.0068(12)
C(43)	-0.3264(16)	0.3835(13)	-0.0551(14)
C(44)	-0.2571(16)	0.3943(14)	-0.1189(14)
C(45)	-0.1805(14)	0.3269(13)	-0.1339(12)
C(46)	-0.1697(14)	0.2485(12)	-0.0788(12)
C(41)	-0.2336(13)	0.2388(11)	-0.0094(11)

Der Datensatz, der für 2 zur Ermittlung der Strukturparameter zur Verfügung stand, ist, da bei der Intensitätsmessung keine Zersetzung wie bei 1 eintrat, entschieden besser als der, der für 1 verwendet werden mußte. Daraus resultiert, daß für 2 die Kristalldaten mit relativ großer Präzision ermittelt wurden, und daß ein Vergleich mit 1 nur unter Berücksichtigung des hier genannten Vorbehalts erfolgen darf.

In Abb. 21 wird die Konstitution von 2 wiedergegeben, wobei sich erst bei näherer Betrachtung Unterschiede zu 1 zeigen (vergl. Abb. 13).

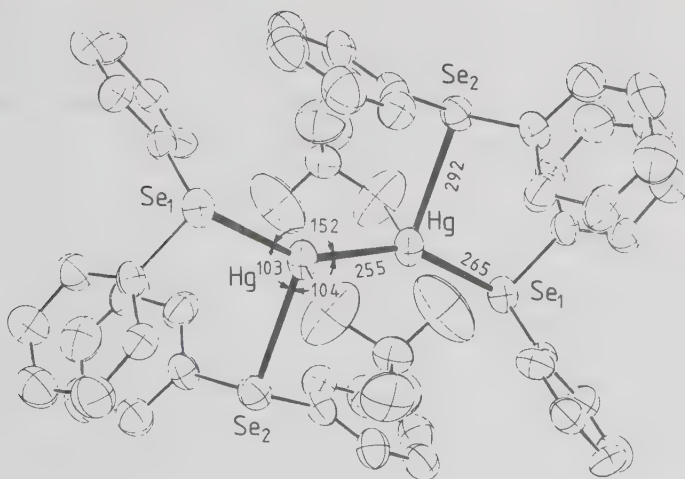


Abb. 21: Konstitution von 2 mit wichtigen Atomabständen und Bildungswinkeln

Die Winkelsummen um Hg (ohne Hg-O-Winkel) erreichen in 2 359.0° (1: 358.0°) (s. Abb. 21); damit sind die Hg-Atome ca. 4 pm näher an die Ebene der Se-Atome gerückt. Dies ermöglicht eine verstärkte d_π -Rückbindung aus senkrecht zur Hg_2Se_4 -Ebene

liegenden Metall d_{xz}^* -Orbitalen in leere d_{xz} -MO's am Se-Atom (s. Abb. 15). Damit ließe sich erklären, daß das stärker gebundene Se(1)'-Atom einen 5 pm verkürzten HgSe-Abstand aufweist. Der Hg-Se(1)'-Abstand ist jetzt vergleichbar mit der Summe der kovalenten Radien in Hg(II)-Se (263 pm) ⁷⁰⁾

Durch die stärkere Besetzung der inneren Koordinationssphäre mit Se(1)' ist das schwächer gebundene zweite Se-Atom gezwungen, 11 pm weiter als in 1 von Hg abzurücken. Die im Vergleich zu 1 erfolgte Änderung der Hg-Hg-Se'-Winkel geht in die erwartete Richtung. Der Hg-Hg-Se(1)'-Winkel ist um 11° größer geworden, während sich der Winkel Hg-Hg-Se(2)' um 12° verkleinert hat. Insgesamt resultiert in 2 eine stärker asymmetrische Bindung der Selenatome an die Hg-Hg-Einheit.

Tab. 9: Wichtige Atomabstände in pm und Bindungswinkel mit Standardabweichungen

a) Koordination des Hg			Winkel		
Hg-Hg	255.3	0.1	Hg-Hg-Se (1)	152.0	0.3
Hg-Se (1)	265.3	0.2	Hg-Hg-Se (2)	104.4	0.3
Hg-Se (2)	291.9	0.2	Hg-Hg-O (1)	109.6	0.4
Hg-O (1)	262.6	1.6	Se (1)-Hg-Se (2)	102.7	0.1
b) Koordination des Se (1)					
Se (1)-Hg	265.3	0.2	Hg-Se (1)-C (11)	105.1	0.4
Se (1)-C (11)	191.3	1.6	Hg-Se (1)-C (21)	101.7	0.4
Se (1)-C (21)	192.5	1.5	C (11)-Se (1)-C (21)	99.8	0.6
c) Koordination des Se (2)					
Se (2)-Hg	291.9	0.2	Hg-Se (2)-C (31)	96.5	0.5
Se (2)-C (31)	192.4	1.5	Hg-Se (2)-C (41)	100.2	0.5
Se (2)-C (41)	190.6	1.6	C (31)-Se (2)-C (41)	101.3	0.6
d) Mittelwerte der C-C-Abstände in den Phenylringen					
Ring 1: 137.4 3.0; Ring 2: 137.4 2.2; Ring 3: 138.2 2.3;					
Ring 4: 137.0 4.4					
e) Struktur der Chlorat(VII)-Anionen					
Cl-O (1)	131.2	1.9	O (1)-Cl-O (2)	112.5	1.0
Cl-O (2)	140.9	1.3	O (2)-Cl-O (3)	106.2	0.9
Cl-O (3)	143.3	1.8	O (3)-Cl-O (4)	106.5	0.9
Cl-O (4)	141.4	1.3	O (4)-Cl-O (1)	112.9	1.0

Die beobachteten C-Se'-Abstände sind analog zu 1 kürzer als in aromatischen Seleniden ⁶⁸⁾, wobei die Verkürzung (1.5 pm (Se2) und 1.1 pm (Se1)) jedoch nicht das gleiche Ausmaß wie in 1 erreicht. An geeigneter Stelle wurde auf die große Standardabweichung für d(C-Se) in 1 hingewiesen, die einen exakten Vergleich der C-Se-Bindungslängen nicht erlaubt. Festzuhalten ist, daß auch in 2 ein partieller Doppelbindungscharakter der C-Se'-Bindung beobachtet wird.

Nicht überraschend hat sich der C-Se-C-Bindungswinkel am Se(1)''-Atom auf 99.8° verengt. Durch die starke Fixierung des Se(1)''-Atoms im Komplex resultiert gegenüber dem freien Molekül eine Verkleinerung des Winkels um ca. 6°. Im schwächer gebundenen Liganden ist der C-Se-C-Winkel ($\angle$ C(31)''-Se(2)''-C(41)'' = 101.3 6°) im Vergleich zu 1 unverändert geblieben.

Die Beträge für die (Hg-Se-C)''-Winkel weisen gegenüber 1 nur geringfügige Differenzen auf und bestätigen die Beobachtung, daß im stärker gebundenen Liganden vom Se-Atom eine tetraedrische Umgebung (bei Berücksichtigung des freien Elektronenpaares) bevorzugt wird. Der Unterschied zwischen den gemittelten (Hg-Se-C)''-Winkeln an den beiden Se-Atomen beträgt jetzt 5° gegenüber 3.5° in 1.

Die räumliche Anordnung der Phenylringe erfolgt fast identisch zu 1. Lediglich am Se(2)''-Atom sind die Phenylringe weniger stark aus der (CSe(2)C)''-Ebene herausgedreht, wodurch die dichtere Packung der Moleküle begünstigt wird. Die relativen Lagen der Phenylringebenen können der Gegenüberstellung in Tabelle 10 entnommen werden (Ebenenkennzeichnung gemäß Abb. 17).

Tab. 10: Winkel zwischen Normalen der Ebenen (in °)

	Se(2)	Se(1)	Se(2)		Se(1)	Se(1)	Se(2)	Se(1)	Se(1)	Se(1)	
Ebenen	6/7	4/5	3/6	3/7	2/4	2/5	2/1	3/1	Se(2) 3/2	Se(2) 4/7	Se(2) 5/6
<u>1</u>	80	95	43	87	3	96	108	77	82	1	169
<u>2</u>	74	89	24	77	1	90	109	77	77	2	160
Δ	6	6	19	10	2	6	1	0	5	1	9

Analog zu 1 befindet sich jeweils eine Se-C'-Bindung in der Hg_2Se_4 -Ebene, während auf dieser die zweite annähernd im rechten Winkel steht. In Tabelle 11 sind die entsprechenden Diederwinkel gegenübergestellt.

Tab. 11: Diederwinkel SeHgSeC von 1 und 2 (in °)

	<u>1</u>	<u>2</u>
Se(2) - Hg - Se(1) - C(11)	11.37	5.71
Se(2) - Hg - Se(1) - C(21)	116.45	109.30
Se(1) - Hg - Se(2) - C(31)	176.61	169.96
Se(1) - Hg - Se(2) - C(41)	73.01	65.24

Die Anordnung des Chlorat(VII)-Ions entspricht der in 1. Bemerkenswert ist der um 8 pm verkürzte Hg-O-Abstand, der gleichfalls für die dichtere Packung von 2 mitverantwortlich sein dürfte. Die Geometrie scheint bei einem gemittelten Cl-O-Abstand von 139 pm nicht wesentlich gestört zu sein. Der Hg-Hg-Abstand von 255.3 pm liegt geringfügig (0.5 pm) unter dem der gelben Modifikation, was auf eine schwächere koordinative Beanspruchung der Hg-Hg-Einheit hinweist.

In beiden Modifikationen bilden die $\text{Hg}_2\text{Se}_4\text{Ph}_8$ -Einheiten eine monoklin verzerrte Anordnung des W-Typs.

Wie den Abbildungen 12 und 20 zu entnehmen ist, unterscheidet sich die Orientierung der Hg-Hg-Hanteln in beiden Strukturen. Während in

der gelben Modifikation, die einen Anstellwinkel der Hg-Hg-Hanteln von 56.5° aufweist, eine regelmäßige Raumerfüllung beobachtet wird, erfolgt in der roten Modifikation eine Ausrichtung der Moleküle parallel zur (101)-Ebene. Der Anstellwinkel beträgt hier 67° und obwohl größere Hohlräume zwischen den Molekülschichten ausgebildet sind, ist die Raumerfüllung etwas größer. Dies läßt sich zurückführen auf die stärkere Koordination des Chlorat(VII)-Ions an Quecksilber und auf die unterschiedliche Orientierung der Phenylgruppen, wie bereits ausgeführt. Beide Effekte führen zu einer Verkürzung des Abstandes der Hg-Hg-Schwerpunkte um 37 pm.

Für beide Modifikationen wurden nur wenig abweichende Bindungsparameter ermittelt. Die dichtere Packung der roten Kristalle ist im wesentlichen auf die stärkere Koordination des Chlorat(VII)-Ions an das Quecksilber zurückzuführen.

3.3. Diskussion des Schwingungsverhaltens der dargestellten Diphenylselen-Komplex-Verbindungen

Das Schwingungsverhalten der Phenylselenengruppe wurde an einer Reihe von Säurederivaten vom Arbeitskreis PAETZOLD⁸⁰⁾ untersucht. Da hierbei eine Mitteilung über komplexgebundenes Diphenylselen fehlt, wurden die Zuordnungen der Banden im niederfrequenten Bereich anhand massenvergleichbarer Literaturbeispiele vorgenommen. Aufgrund der Besonderheit des Auftretens zweier Modifikationen der tetrakoordinierten Quecksilber(I)-Verbindung, erschien es sinnvoll, neben den Gerüstschwingungen auch das Teilspektrum des Phenylselenengerüsts zu charakterisieren, da sich hier Packungseffekte im Bereich der

"out of plane"-Phenyl-Schwingungen bemerkbar machen sollten. Die Zuordnung der Banden erfolgte nach der Methode Verbindungen zu vergleichen, die sich nur in der Natur eines Atoms unterscheiden, oder wie im vorliegenden Fall nur in der Modifikation, nur in der KZ oder nur im Anion.

Als zusätzliche Orientierung diente das IR-Spektrum, das vom KBr-Preßling eines innigen Gemisches der gelben und roten Modifikation aufgenommen wurde und sich gegenüber den Einzelspektren der Verbindungen durch das Fehlen jeglicher Bandenaufspaltungen unterscheidet.

Die Banden der Hg_2Se_4 -Koordinationspolyeder wurden auf der Grundlage der erstellten Strukturen interpretiert. Die Zuordnung im Teilspektrum der inneren Schwingungen der Anionen erfolgte anhand von Literaturangaben und eigener vergleichender Messungen.

Die Spektren der Komplexe lassen sich formell in drei Teile gliedern:

1. Die Schwingungen der Phenylselengruppierung,
2. die Schwingungen des Hg_2Se_n -Koordinationspolyeders ($n = 2, 4$),
3. die Schwingungen der Anionen.

In dieser Reihenfolge sollen die Spektren diskutiert werden. IR-Frequenzen sind mit einer Ablesegenauigkeit von $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$ angegeben. Ramanemissionen sind $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ genau angegeben.

3.3.1. Die Schwingungen der Phenylselengruppierung

Die Zuordnung der Banden erfolgte anhand des von WHIFFEN⁸¹⁾ für monosubstituierte Halogenbenzole gegebenen Schemas. Die einzelnen Schwingungsformen werden hier mit den Buchstaben a-y bezeichnet (s. Abb. 22). Es stellte sich heraus, daß bei Variation des Halogens in Ph-Hal von 30 Normalschwingungen des Moleküls 24 in etwa lagekonstant im IR- bzw. Ramanspektrum auftreten.

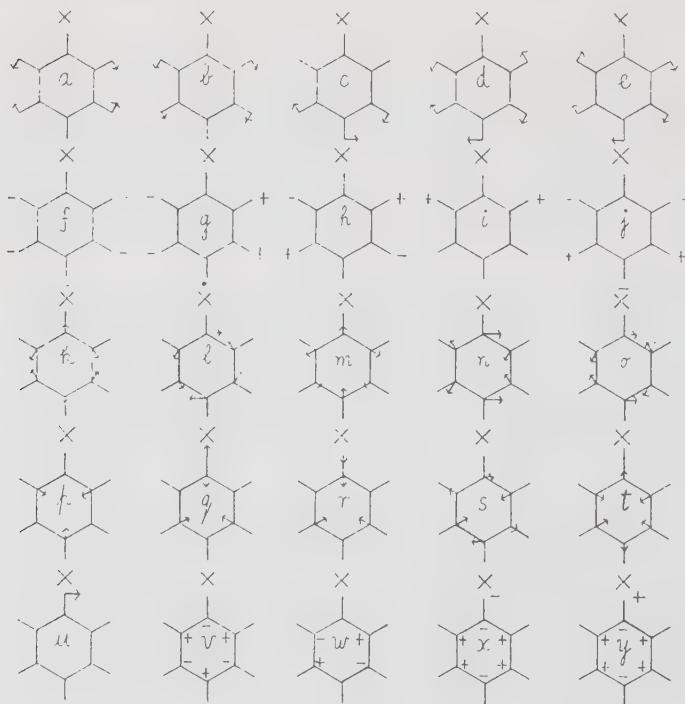


Abb. 22

3.3.1.1. Die substituentenunabhängigen Phenylschwingungen

Die in Tabelle 12 angegebenen Absorptionen wurden dem IR-Datensatz entnommen. Die entsprechenden Ramanemissionen treten entweder lagekonstant wie im Falle der Ringschwingung p oder um einige Wellenzahlen verschoben auf. Dabei werden im übrigen nicht alle IR-Banden auch im Raman-effekt erhalten. Ein Vergleich mit den bei PAETZOLD⁸⁰⁾ für den freien Liganden angegebenen Wellenzahlen ergibt eine Differenz - um die sämtliche Banden hier tiefer gefunden werden - von ca. 10 cm^{-1} , was apparativ bedingt sein dürfte. Auf die Aufführung der wenig informativen C-H-Streckschwingungen wurde verzichtet. Im Bereich der C-C-Streckschwingungen ergeben sich für die k, l und m Frequenzen intensitätsunterschiedliche Bandenaufspaltungen für die beiden Modifikationen, bei insgesamt gegenüber dem freien Liganden wenig verändertem Absorptionsverhalten der Komplexe.

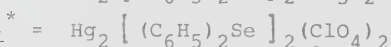
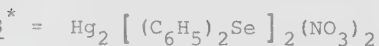
Die "In plane" C-H-Deformationsschwingungen ($\beta\text{C-H}$) werden offensichtlich durch die Fixierung des Liganden nicht beeinflusst. Dies äußert sich in einem, für die in Tabelle 12 aufgeführten Verbindungen gleichen Linienmuster in diesem Teilbereich des IR-Spektrums.

abelle 12: Substituentenunabhängige Phenylschwingungen (in cm^{-1})

	Ph_2Se	Gemisch 1+2	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>4</u> [*]	<u>3</u> [*]
(CC) k,l	1572s	1575m	1575m1570sh	1575s1570sh	1575m	1572m
m	1472vs	1472vs	1474s1464s	1474s1466m	1474s1464s	1472vs
n	1434s	1433s	1433vs	1435vs	1435vs	1434vs
o	1325w	1325w	1320w	1325w	1315w	
(CH) e	1270vw	1271vw	1270vw	1275vw		
a	1175vw	1170sh	1185w	1185w	1165sh	1182w
c	1155vw	1150sh			1150sh	1150
d	-					
b	1018s	1018s	1016s	1016s	1018s	1018s
ing p	996s	996m	996s	996s	996s	996m
(CH)j,h-i	910,908w	910w	920,910 904w	925,918 904m	916,914w	920w
g	835w	835w	830w	832vw	830w	
f	729vs740sh	728vs740sh	750sh742s 733vs728vs	755s 738sh728vs	742s734vs 730sh	752s748s 738vs728vs
(CC) v	686vs	686vs	682s685sh	680s689s	684vs	682,684vs
(CCC) s	610vw	612sh	611sh	610sh	610sh	610vw

s = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, vw = sehr schwach,
h = Schulter, br = breit

Deutliche Unterschiede zeigen die Banden, die von "out of plane"-H-Deformationsschwingungen ($\gamma\text{C-H}$) herrühren (s. Abb. 23). Die f Frequenz bei 729 cm^{-1} und 740 cm^{-1} , die durch die Kopplung der Phenylringe weifach auftritt, wird in den Verbindungen 1, 2, 3 und 4 in Triplets bzw. Quartetts aufgespalten. Dazu gegensätzlich zeigt der Gemisch-Preßing von 1 und 2 nur das Liniendoublett des freien Liganden. Dies kann interpretiert werden als Vorliegen eines quasi "gelösten Zustandes" einer Modifikation in der anderen.



Das Fehlen der Bande bei 728 cm^{-1} in 4 deutet darauf hin, daß im Komplex durch den Verlust von zwei Molekülen Ph_2Se eine lockere Packung der Aromaten ermöglicht wird. Das f-Frequenzbild von 3 läßt dagegen eine dichte Packung der Phenylringe vermuten.

Analog zu Vorstehendem tritt die "out of plane" Ringdeformation ($\delta\text{ C-C}$)v, die zur gleichen Symmetrierasse b_2 wie f gehört, mit Bandenverdopplung nur in 1, 2 und 3 auf, wobei 2 wiederum eine stärkere Aufspaltung als 1 - im Einklang mit der dichteren Packung in 2 zeigt.

Von HIGUCHI ⁸²⁾ wird als einfaches Modell zur Ermittlung des Torsionswinkels in $\text{Ph}_n\text{-X}$ -Typ-Molekülen (s. Abb. 18) vorgeschlagen, die Intensitäten der f- und v-Moden aufzusummieren, wobei die relativen Größen dieser Summen den Torsionswinkel θ der Benzolringe bestimmen. Quantitativ läßt sich das an 1 und 2 nicht nachprüfen, da zwei kristallographisch verschiedene Ph_2Se -Einheiten jeweils in der Einheitszelle vorliegen. Mit den f- und v-Frequenzen von 1 und 2 läßt sich somit nicht feststellen, ob das Modell von HIGUCHI auf einen im Komplex fixierten Liganden übertragbar ist. Es bleibt festzuhalten, daß für 1 und 2 unterschiedliche Torsionswinkel der Benzolringe (s. Tab. 10) gefunden wurden.

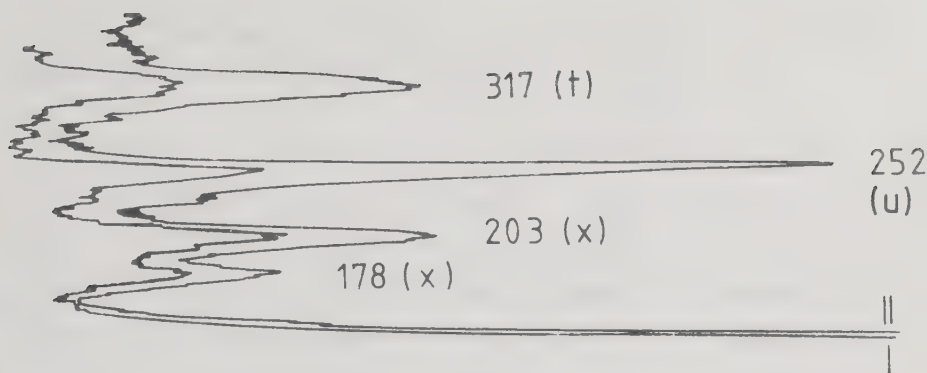


Abb. 24: Polarisationsverhalten des freien Liganden

3.3.1.2. Die substituentenabhängigen Phenylschwingungen

In Tabelle 13 sind die nach A_1 bzw. B_2 transformierenden, von der Masse des Substituenten abhängigen Phenylschwingungen aufgeführt. Die Zuordnungen für die Frequenzen q , r , t und y können als sicher gelten, während die Frequenzen u und x nur im freien Liganden aufgrund des Polarisationsverhaltens sicher zugeordnet werden können (s. Abb. 24). Wegen der ungenügenden Löslichkeit der Komplexe waren Polarisationsmessungen an den komplexen Verbindungen nicht möglich, und die Zuordnung der den Charakter einer Deformationsschwingung in der Ebene des Phenylringes (u) bzw. aus der Ebene desselben (x) besitzenden Frequenzen, erfolgte versuchsweise. Es ist zu berücksichtigen, daß in diesem Bereich die Hg-Se-Schwingungen auftreten (s. Tab. 13).

Tabelle 13: Substituentenabhängige Phenylschwingungen. Die u und x Frequenzen sind für die komplexen Kationen versuchsweise zugeordnet (in cm^{-1}).

		Ph ₂ Se	Gemisch 1+2	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>4</u>	<u>3</u>
A ₁	a	1060mIR	1060mIR	1065sIR	1068sIR	1058mIR	1063mIR
	r	662mIR	665mIR	663m	663m	664w	663m
	t	317mdp	320wIR	323w310s	320w309s	308s	315w309s
B ₁	u	252sp		243m 247mFIR	245m 244m262FIR	247m249m	252w
B ₂	y	472m449mIR	472m450mIR	475m471m 452m449m ^{IR}	475m452mIR	478m470sh 452m440w	472sh465 450IR
	x	203mdp 178wdp	-	208m 193w204wFIR	210s 190wFIR	202m211m -	201s 205mFIR

p = polarisiert, dp = depolarisiert, IR-,FIR-Banden sind gekennzeichnet, alle anderen sind Ramanemissionen.

Die substituentenabhängigen Phenylschwingungen q und r besitzen nur wenig ausgeprägten Valenzschwingungscharakter ⁸³⁾ und werden in etwa frequenzgleich in den untersuchten Verbindungen beobachtet. Die substituentenabhängige Phenylschwingung y (478-440 cm^{-1}) stellt eine Deformationsschwingung aus der Ebene der Benzolringe dar und zeigt eine starke Tendenz zur Aufspaltung ⁸⁴⁾, was sich in Verbindung 1 und der daraus hervorgegangenen Verbindung 4 besonders deutlich bemerkbar macht. Die substituentenabhängige Phenylschwingung t enthält die Hauptanteile der Phenyl-Se-Valenzschwingung ⁸⁵⁾. Interessant ist,

daß in den Komplexen die Schwingung im Vergleich zum freien Liganden stark an Intensität gewinnt. Die Bandenlage wird dabei im Komplex ca. 10 cm^{-1} niederfrequent verschoben.

3.3.2. Die Schwingungen des Hg_2Se_n ($n = 2,4$)-Koordinationspolyeders

Es werden nur Schwingungen mit Valenzschwingungscharakter betrachtet. Im Ramaneffekt sind in keinem Fall stärkere Emissionen zwischen 115 cm^{-1} und 170 cm^{-1} zu beobachten, so daß davon ausgegangen werden kann, daß Gerüstdeformationen und Gitterbanden erst unterhalb von 115 cm^{-1} auftreten. Aufgrund des relativ niedrigen Massenverhältnis-Faktors von $\text{Hg/Se} = 2.5$ muß davon ausgegangen werden, daß die Metall-Metall-Schwingung mit Metall-Ligand-Schwingungen gleicher Symmetrie gemischt ist. Dieses Mischen fällt umso stärker aus, je ähnlicher die Kraftkonstanten der gekoppelten Bindungen sind. Das Auftreten einer ungewöhnlich starken Ramanemission im 100 cm^{-1} -Bereich, die wegen der niedrigen Frequenzlage wohl kaum einer reinen $\nu(\text{Hg-Hg})$ zugeordnet werden kann, deutet auf eine beträchtliche Mischung mit $\nu(\text{HgSe})$ der gleichen Symmetrierasse hin. Da sich der prozentuale Anteil der Schwingungsformen nicht abschätzen läßt, wird die intensivste Bande im Ramaneffekt als Atmungsschwingung des Schweratomgerüsts bezeichnet (s. Abb. 25).

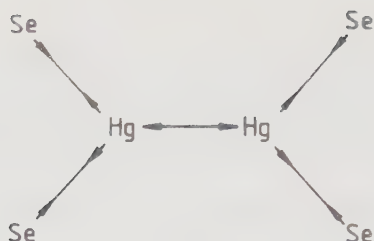


Abb. 25: Atmungsschwingung des Hg_2Se_4 -Gerüsts in
 $\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4 \text{ Ph}_2\text{Se}$

3.3.2.1. Hg-Se-Schwingungen

Für 1 und 2 liegen Strukturen vor. Danach liegen die Koordinationspolyeder im Schwerpunkt auf einem Symmetriezentrum. Die idealisierte lokale Symmetrie beträgt C_{2h} . In der Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{n}$ (Standardaufstellung $\text{P2}_1/\text{c}$; Nr. 14 der Internationalen Tabellen) existieren vier 2-zählige und eine allgemeine 4-zählige Lage. Die beiden nicht identischen Hg-Se-Bindungen liegen auf einer allgemeinen Lage. Aus den Tabellen für Faktorgruppen- und Punktgruppenanalyse ⁸⁶⁾ erhält man, unter Verwendung der "Vektor"-Tabelle für (HgSe) die Symmetrierassen $1\text{A}_g + 1\text{A}_u + 1\text{B}_g + 1\text{B}_u$, d.h. in der Einheitszelle werden für jede der beiden $\nu(\text{HgSe})$ vier Banden unter Beachtung des Alternativverbots erwartet, insgesamt acht Banden. Tatsächlich dürften allerdings weniger Banden erscheinen, da wegen des relativ großen Abstandes zwischen den Molekül-Schwerpunkten (ca. 1150 pm) nur schwache Korrelationen in der Einheitszelle auftreten sollten. Außerdem ist mit zufälligen Entartungen zu rechnen, da die Abstandsdifferenz ($d(\text{Hg-Se}(1)) - d(\text{Hg-Se}(2)) = \text{ca. } 10 \text{ pm}$ (1) und ca. 25 pm (2)) zwischen den Quecksilber-Selen-Bindungen in der

Hg₂Se-Gruppe im Bereich von 3.5% und 9% der Bindungslängen gefunden wird.

Tab. 14: Hg-Se-Schwingungsbanden für 1, 2, 3 und 4 (in cm⁻¹)

	<u>1</u>	<u>2</u>			<u>3</u>	<u>4</u>
A _g R	177s	172s191s	symm.	(HgSe)	189ss	189s
A _u R	257m253m	263m	antisymm.	(HgSe)	266s	266s
B FIR	218w	210w			265sFIR?	
B _u FIR	258m	254m				

In Tabelle 14 wird eine versuchsweise Zuordnung der ν (HgSe) für 1-4 vorgenommen. CLASE und EBSWORTH ⁸⁷⁾ geben die "in phase" ν (HgSe) im Hg(SeCF₃)₂ bei 178 cm⁻¹ und die "out of phase" ν (HgSe) bei 233 cm⁻¹ an. Für das massenähnliche System (PtSe) werden von ALLKINS und HENDRA ⁸⁸⁾ 175 cm⁻¹ resp. 230 cm⁻¹ mitgeteilt. Danach erscheinen die Zuordnungen für die symmetrische Hg-Se-Valenzschwingung plausibel, wobei die hypsochrome Verschiebung beim Übergang vom tetrakoordinierten zum zweifachkoordinierten Hg₂-Kation auffällig ist. Dies ist im Einklang mit der allgemeinen Tendenz der komplexen Kationen, kürzere Bindungen in Komplexen mit niedriger KZ auszubilden.

Die antisymmetrische (HgSe)-Valenzschwingung kann in dem Bereich von 230 cm⁻¹ nicht zugeordnet werden, da hier keine Emissionen beobachtet werden. Die im kurzwelligeren Bereich gefundenen Banden werden mit Vorbehalt zugeordnet, da in diesem Bereich die u Frequenz (s.Tab.14) ebenfalls beobachtet wird.

Die in 1 und 2 beobachteten Frequenzen für die symmetrische ν (HgSe) entsprechen im übrigen dem aus den unterschiedlichen Hg-Se-Abständen erwarteten Schwingungsverhalten. Der längste beobachtete Hg-Se-Abstand entspricht der langwelligsten Emission bei 172 cm^{-1} , der kürzeste Abstand der Emission bei 191 cm^{-1} . In 1 wird in diesem Bereich nur eine Bande gefunden, auf eine Entartung der symmetrischen ν (HgSe) hindeutend, die wegen des nur 3% betragenden Unterschieds in der Hg-Se-Bindungslänge plausibel erscheint (s. Abb. 26, S. 67).

Die Zuordnungen im FIR erfolgen für 1 und 2 unter Beachtung des Alternativverbots. Die starke Absorption bei 265 cm^{-1} in 3 wird versuchsweise der antisymmetrischen ν (HgSe) zugeordnet, da lagemäßig auch die u Frequenz in Frage kommt. Genauso unsicher bleibt die Zuordnung der Linie bei 205 cm^{-1} in diesem FIR-Spektrum, da hierfür statt der x Frequenz lagemäßig die symmetrische ν (HgSe) in Betracht kommt (s. Abb. 27).

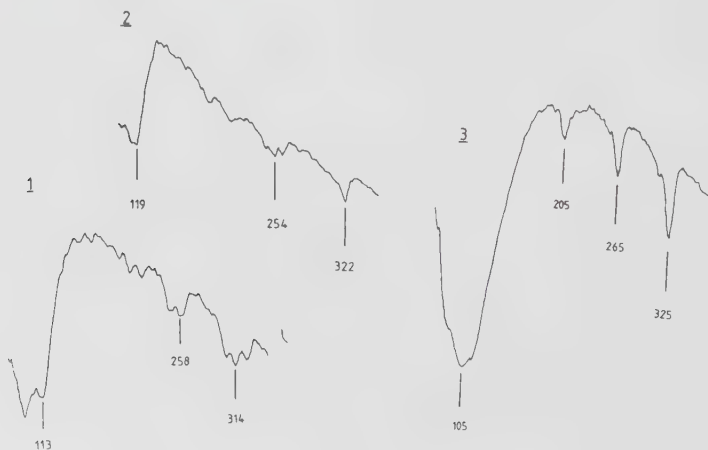


Abb. 27: FIR-Spektren von 1,2,3

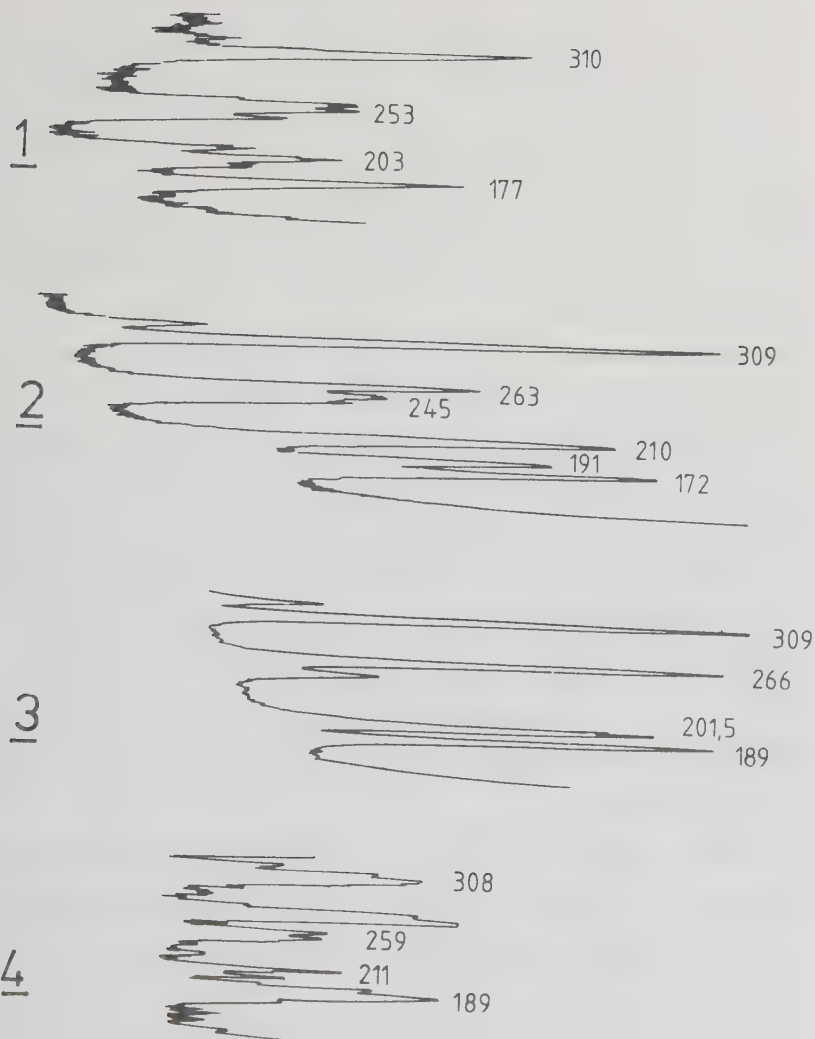


Abb. 26: Ramanemissionen für 1, 2, 3 und 4 im Bereich von 130 cm^{-1} bis 310 cm^{-1}

3.3.2.2. Die Atmungsschwingung des komplexen Kations

Die Ramanspektren von 1, 2, 3 und 4 sind charakterisiert durch eine ungewöhnlich starke Linie in der 100 cm^{-1} -Region (s. Abb. 11). Nimmt man als inneren Intensitätsstandard die p-Ringfrequenz, die in monosubstituierten Benzolringen gewöhnlich als stärkste Ramanemission auftritt, so ergibt sich zwischen den jeweiligen p-Banden und den Banden der Atmungsschwingung ein Verhältnis der Intensitäten von ca. 1:30. Die lagemäßig mögliche Zuordnung als Libration oder Gitterschwingung scheidet hier aus, da in Übereinstimmung mit der Theorie bei Übergang von tetra- zu dikoordiniertem Hg_2 -Kation eine signifikante hypsochrome Verschiebung der Frequenzlage ($100\text{--}112\text{ cm}^{-1}$) erfolgt. Die höher frequente Emission läßt sich vergleichen mit der $\nu(\text{HgHg})$ in Hg_2I_2 ⁴²⁾, die bei 113 cm^{-1} gefunden wird. Die zur Hg_2Se -Gruppe vergleichbare Hg_2Br_2 emittiert $\nu(\text{HgHg})$ bei 135 cm^{-1} ⁴²⁾. Dieser Frequenzgang spricht eindeutig in den Selen-Derivaten für eine stärkere Beteiligung der $\nu(\text{HgX})$ ($\text{X} = \text{Hal, Se}$) an der $\nu(\text{HgHg})$. In 4 wird bei 83 cm^{-1} eine starke Schulter gefunden.

Überraschend wird in 3 die tiefste Frequenzlage beobachtet (94.5 cm^{-1}). Dies läßt vermuten, daß die Hg_2 -Gruppe über Nitrat-sauerstoff stärker koordiniert wird als über Chlorat(VII)-Sauerstoff.

Die bathochrome Verschiebung der $\nu(\text{HgHg})$ beim Übergang von 1, 2 zu 3 deutet darauf hin, daß der HgHg -Abstand in 3 den in 1 gefundenen Wert von 255.9 pm noch übertreffen dürfte.

3.3.3. Anionen-Teilspektrum

Die Zuordnung im Teilspektrum der inneren Schwingungen der Anionen erfolgte anhand von Literaturangaben (ClO_4^- , NO_3^- 79,89) und eigener vergleichender Messungen. Sie gestaltete sich auch dort relativ einfach, wo partielle Überlagerung mit dem Kationen-Teilspektrum vorliegt (ν_2 , ν_4), da aufgrund der weitestgehend frequenzgleichen Kationen-Schwingungen diese selektiert werden konnten (s.Tab.15).

Tab. 15: Anionen-Teilspektrum (in cm^{-1})

	Gemisch 1+2		<u>1</u>		<u>2</u>		<u>4</u>		<u>3</u>	
	IR	IR	R		IR	R	IR	R	IR	R
ν_1	938m	-	925wbr	-	925wbr	938w		916-925	1033w	1039s
ν_2	-	-	(y)	-	(y)	-		(y)	810w 830m 850vw	-
ν_3	1140vs 1101vs 1084vs	1165m 1110vs 1026s	(1068) q ²		1165m 1105vs 1042sbr	(1068) q ²	1140sh 1090vsbr- 1040sbr		1350vsbr	
ν_4	632s 624s	638ww 618s			638vw 620s		838sh 620vs		715m 705w	715w

Eine Klammer bedeutet, daß diese Bande durch die mit einem Buchstaben gekennzeichnete Kationen-Frequenz überlagert ist.

Die nicht entartete Schwingung $\nu_1(a_1)$ erscheint in 1,2,4 als breite Bande zwischen 910 und 925 cm^{-1} , die möglicherweise bei Wahl anderer Meßbedingungen in mehrere Komponenten aufgelöst würde. Im

IR-Spektrum ist sie nur in 1 und 2 nicht zu beobachten.

Die 3-fach entartete Schwingung $\nu_4(f_2)$ spaltet in zwei Komponenten auf, wobei die höher frequente Bande sehr intensitätsschwach auftritt (Ausnahme Gemischpreßling). Möglicherweise ist eine 3. Komponente, wie sie für die Lagesymmetrie C_1 erwartet wird, vom Kationen-Spektrum überlagert. Für die 3-fach entartete Schwingung $\nu_3(f_2)$ werden in 1 und 2 ausgeprägte Einzelbanden beobachtet, während Gemischpreßling, 4 und 3 im wesentlichen eine sehr breite Absorption um 1100 (1350 cm^{-1}) zeigen.

3.4. Diskussion des unterschiedlichen Verhaltens aromatischer Diphenylverbindungen der 6. Hauptgruppe gegenüber Quecksilbersalzen

Von den Diphenylchalkogeniden nimmt die Selenverbindung in ihrem Verhalten gegenüber Quecksilbersalzen eine Mittelstellung ein. Während die Nachbarstellung eines Phenylrings bei den leichteren Homologen O und S die Koordination an Quecksilber verhindert und Te Disproportionierung von Quecksilber(I) unter Bildung stabiler Quecksilber(II)-Addukte hervorruft, ist im Diphenylselenid die Elektronendichte am Selen gerade noch ausreichend um mit Hg(I) Addukte zu bilden, nicht aber um mit Hg(II) zu reagieren. Qualitativ läßt sich das erklären mit der aufgrund des wachsenden kovalenten Radius abnehmenden effektiven Überlappung der np-Elektronenpaare des Heteroatoms mit den p-Orbitalen der Ringkohlenstoffe. Am deutlichsten wird der Einfluß der Phenylringe auf die σ -Donorkapazität der Heteroatome in Phenylderivaten der 6. Hauptgruppe, wenn man die vertikalen Ionisierungsenergien dieser Verbindungen betrachtet (s. Abb. 28).

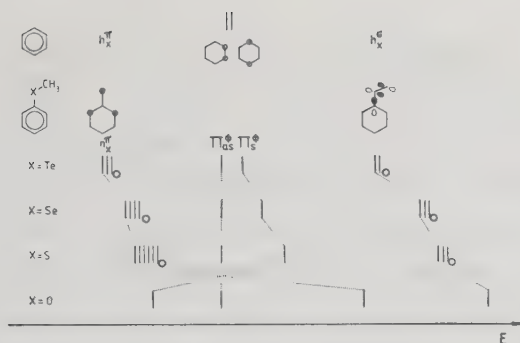


Abb. 28: Korrelation der Radikalkationenzustände von Benzol mit Phenylmethyl-Verbindungen der 6. Hauptgruppe ⁹⁰⁾.

Danach wechselwirken die Elektronenpaare n_X^{π} in der Reihenfolge $X = \text{Tellur, Selen, Schwefel, Sauerstoff}$ zunehmend mit $\pi_S^{\emptyset}$ (1e1g); für $X = \text{Sauerstoff}$ erfolgt wegen $IE(n_O^{\pi}) > IE(\pi_S^{\emptyset})$ Sequenzumkehr. Die schraffierten Flächen in Abb. 28 beschreiben die Ionisierungsenergien der temperaturabhängigen konformen Gensiche. Nicht berücksichtigt ist dabei allerdings, daß der Diederwinkel für die einzelnen Derivate verschieden groß sein kann.

3.4.1. Untersuchungen mit aromatischen Selenoethern, in denen die Donorfähigkeit des Selens durch Substituenten-Einfluß modifiziert wurde.

Ziel dieser Untersuchungen war es, durch Verringerung bzw. Erhöhung der Elektronendichte am Selenatom den Bereich abzutasten, in dem noch Koordination an der Hg-Hg-Einheit erfolgen kann.

Sind die vertikalen Ionisierungsenergien für eine Reihe von Verbindungen gemessen, so kann die σ -Donorkapazität der Elektronen, die am Ionisierungsprozess beteiligt sind, abgeschätzt werden. Für die Diarylselenverbindungen existieren derartige Meßwerte leider nicht. Demnach mußte nach anderen Kriterien für die Elektronendichte bzw. Elektronenverteilung um das Se-Atom Ausschau gehalten werden.

Dabei standen zur Verfügung:

1. Dipolmomente einiger Organoselenverbindungen,
2. Dissoziationskonstanten einiger disubstituierter Se-Dibromverbindungen ⁹¹⁾,
3. Kernresonanzmessungen an ⁷⁷Se-Kernen ⁹²⁾.

		Das Dipolmoment von Diphenylselenid dürfte eher bei 1.4 als
$\mu(D)$		bei 1.5 liegen, da der von LE FEVRE ⁷³⁾
2.35 ⁹⁴⁾	<chem>Se(-c1ccc(OC)cc1)c2ccccc2</chem>	berechnete Wert mit dem von BERGMANN ⁹⁵⁾ beobachteten gut übereinstimmt.
1.81 ⁹³⁾ 1.74 ⁹⁴⁾	<chem>Se(-c1ccc(C)cc1)c2ccccc2</chem>	
1.65 ⁹⁴⁾	<chem>Se(-c1ccc(C)cc1)c2ccccc2</chem>	
1.37 ⁷³⁾ 1.38 ⁹⁵⁾	<chem>Se(-c1ccccc1)c2ccccc2</chem>	
1.50 ⁹⁶⁾	<chem>Se(-c1ccc(C)cc1)c2ccccc2</chem>	
1.00 ⁹⁴⁾	<chem>Se(-c1ccc(C)cc1)c2ccccc2</chem>	
0.77 ⁹³⁾	<chem>Se(-c1ccc(Cl)cc1)c2ccccc2</chem>	

In Abb. 30 sind die Dissoziationskonstanten für eine Reihe von disubstituierten Arylselen-Dibromiden wiedergegeben, die den Einfluß der Substituenten auf die Stabilität der Se-Br-Bindung demonstrieren.

Abb.29: Dipolmomente substituierter Diarylselenverbindungen

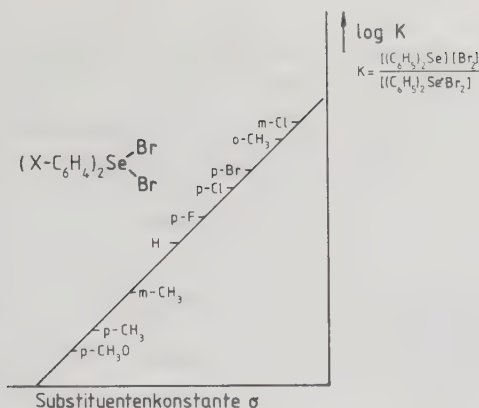


Abb. 30: Auftragung von $\log K$ gegen HAMMETT's Substituentenkonstante σ 91)

Es zeigt sich deutlich die destabilisierende Wirkung von elektronenziehenden Substituenten auf die Se-Br-Bindung wie der entgegengesetzte Einfluß von elektronenschiebenden Gruppen. Destabilisierend verhalten sich daneben Substituenten in Ortho-stellung, zurückzuführen auf die sterische Beanspruchung der Se-Br-Bindung. Bemerkenswert ist, daß nach den Dipolmomenten der in Abb. 29 genannten Verbindungen für die Dissoziationskonstanten eine Reihenfolge zu erwarten war, wie sie experimentell dann bestätigt wurde.

Im Gegensatz zu Sauerstoff und Schwefel, besitzen Selen und Tellur Isotopen mit Spinquantenzahl $1/2$. Daher ist es möglich von ^{77}Se ($I = 1/2$, Vorkommen = 7.6%) chemische Verschiebungen in Organoselenverbindungen zu messen. Normalerweise wird hier die Doppelresonanztechnik angewandt, wobei ein ^{77}Se -Satellit in einem Protonenspektrum beobachtet wird.

Tab. 16: Chemische Verschiebungen in Organoselenverbindungen ⁹²⁾

Verbindung	(⁷⁷ Se) ppm*
NaCH ₃ Se	+320
H ₂ Se	+226
(CH ₃) ₂ Se	0
o-CH ₃ -C ₆ H ₄ SeCH ₃	-162
p-CH ₃ -C ₆ H ₄ SeCH ₃	-197
m-CH ₃ -C ₆ H ₄ SeCH ₃	-199
p-F-C ₆ H ₄ SeCH ₃	-200
o-Cl-C ₆ H ₄ SeCH ₃	-201
C ₆ H ₄ SeCH ₃	-202
m-F-C ₆ H ₄ SeCH ₃	-214
m-Cl-C ₆ H ₄ SeCH ₃	-215
(C ₆ H ₅) ₂ Se	-402
(C ₆ H ₅) ₂ Se	-460

* nach hohem Feld bezüglich Dimethylselenid

In Tab. 16 sind die chemischen Verbindungen einer Reihe von Phenylselenid-Derivaten gegenüber (CH₃)₂Se, das als Standard wegen der starken Abschirmung verwendet wurde, wiedergegeben.

Im Vergleich zur chemischen Verschiebung des Methylphenylselenids ergibt sich für die in Tab. 16 aufgeführten substituierten Phenylmethyl-Derivate keine nennenswerte Abweichung mit Ausnahme des stärker abgeschirmten o-Methyl- und der schwächer abgeschirmten m-Halogen-Derivate.

Es wurden nun substituierte Phenylselenide ausgewählt, die nach Vorstehendem erwarten ließen, daß sich ihre Donorkapazität nicht stark von Ph₂Se unterscheiden sollte.

3.4.1.1. Präparative Ergebnisse bei der Umsetzung von substituierten Aryl-Derivaten der Selenoether

Die eingesetzten Liganden wurden ausgehend von den Diazoniumsalzen ⁶⁴⁾ präpariert. Die Charakterisierung erfolgte analytisch, IR-, massenspektrometrisch und als Dibrom-Derivat. Die Ergebnisse der Umsetzungen von substituierten Se-Diarylverbindungen sind tabellarisch (Tab. 17) festgehalten.

Tab. 17: Präparative Ergebnisse

Liganden (L)	$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$	$\text{Hg}(\text{NO}_3)_L$	$\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2$	$\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$	HgX_2 (X=Cl, Br)
Diphenylselenid	2L	-	2L, 4L*	-	-
Di-p-tolyl-selenid	Hg	-	Farbintensivierung	-	-
Di-m-xylyl-selenid	Hg	-	Hg	-	1/2L
Di-p-F-phenylselenid	-	-	-	-	-
Di-2,4-dichlorphenylselenid	-	-	Hg	-	-
β -Naphthylselenid	2L ?	-	Hg	-	-
α -Naphthylselenid	Hg		2L	-	2L

- = keine Reaktion

Hg = Hg-Abscheidung

* = rote und gelbe Modifikation

nL = Addukt-Bildung

3.4.1.2. Diskussion der präparativen Ergebnisse

Es zeigt sich, daß Di-m-xylyl-selenid und α -Naphtylselenid (5) mit Quecksilber(II)-Salzen Addukte bilden, während die übrigen substituierten Derivate ebenso wie Diphenylselenid keine Reaktion eingehen.

Mit Quecksilber(I)-Salzen reagieren α - und β -Naphtylselenid (6) zu Addukten, während alle anderen Liganden sich inert verhalten. Einige Zeit nach Zusammengeben der Reaktanden läßt sich die Disproportionierung der Hg_2 -Einheit an der Graufärbung der Lösung erkennen. Di-p-tolyl-selenid zeigt mit $\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2$ eine Farbvertiefung, die auf Bildung eines Komplexes deutet, wofür sich jedoch spektroskopisch keine Beweise erbringen ließen.

Interessant sind die mit Naphtylseleniden erzielten Resultate. Während α -Naphtylselenid mit $\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2$ eine stabile Verbindung (5a) bildet und bei $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ Disproportionierung eintritt, wird für β -Naphtylselenid das umgekehrte Verhalten beobachtet. Da sich β -Naphtylselenid nicht als kristalline Verbindung, sondern nur als schweres Öl darstellen ließ, war es nicht möglich, das entsprechende Addukt des $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ analysenrein zu isolieren.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß eine nach vorstehenden Kriterien vorgenommene Auswahl der Liganden nicht zum erwünschten Ergebnis geführt hat, was sicherlich nicht zu einem unerheblichen Teil auf sterische Hinderung zurückzuführen ist.

Spektroskopische Ergebnisse :

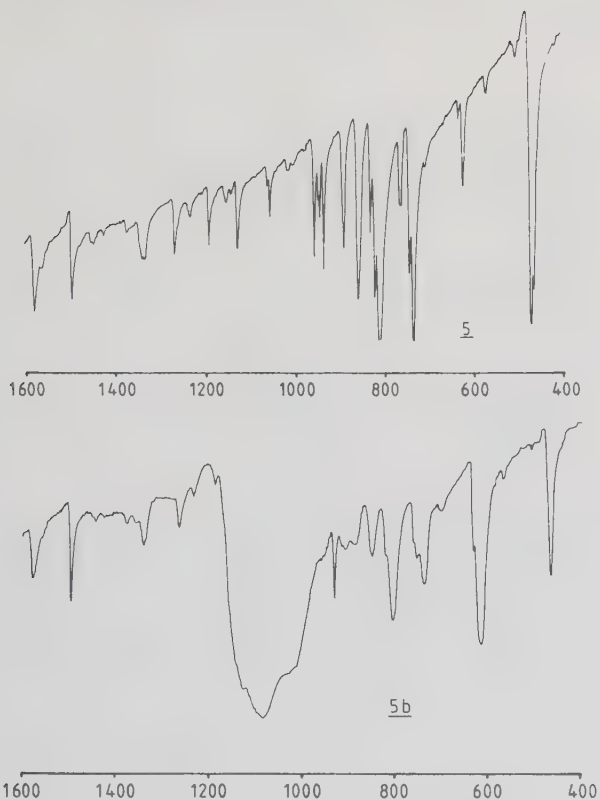
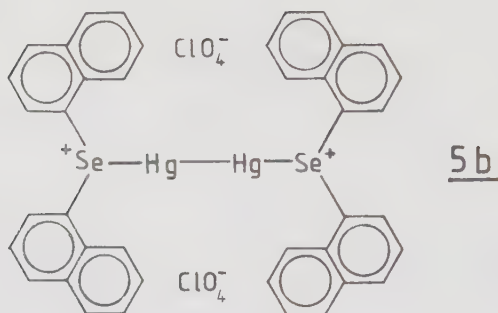


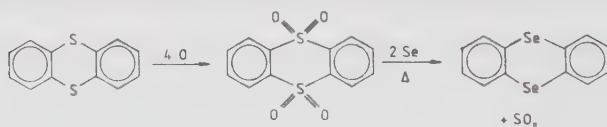
Abb. 31: IR-Spektren von 5 und 5b

Im IR-Spektrum des Addukts treten die Absorptionsbanden des reinen Liganden lagekonstant und zumeist entartet auf. Die ν_3 des ClO_4^- -Anions erscheint als breite Bande zwischen 1020 cm^{-1} und 1130 cm^{-1} und für ν_1 und ν_4 werden Absorptionen bei 930 cm^{-1} bzw. 620 cm^{-1} beobachtet. Demnach sind Bindungskontakte zwischen ClO_4^- -Anionen und Hg_2^{2+} -Kationen nicht zu erwarten.

Für das 2:1 Addukt des α -Naphtylselenids wird die Struktur vorgeschlagen:



4. Untersuchung der Reaktionsweise einer heterocyclischen Selen-Verbindung, Selenanthren, mit Quecksilber-Salzen



Selenanthren (7) wurde nach der Methode von CULLINANE et al. ⁹⁷⁾ nach obiger Bildungsgleichung hergestellt. Die Verbindung kristallisiert in farblosen Nadeln mit einem Festpunkt von 182°C.

Betrachtet man Selenanthren, das am Selen einen Valenzwinkel Θ hat, der von 120° abweicht ⁹⁸⁾, so erkennt man eine entfernte Verwandtschaft mit einem Diphenylselenid-Derivat. Bei der Umsetzung von Selenanthren mit Quecksilber(I)-Salzen erfolgte nach einiger Zeit Disproportionierung. Mit $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$

und $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ ergaben sich gelbe Produkte mit wechselnder stöchiometrischer Zusammensetzung, die auf die Entstehung mercurierter Produkte hindeuteten (7b).

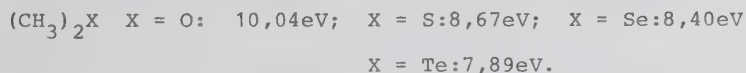
5. Untersuchungen der Reaktionen von Quecksilber(I)-Salzen mit aliphatischen Selenoethern

5.1. Reaktionen der offenkettigen aliphatischen Selenide

Zur Umsetzung kamen Dimethyl- und Diethylselenid. Ein Unterschied im Verhalten gegenüber Quecksilber(I)-nitrat bzw. -chlorat(VII) konnte nicht festgestellt werden. Unter Normalbedingungen trat augenblicklich Disproportionierung ein:

$$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + (\text{CH}_3)_2\text{Se} \longrightarrow \text{Hg} + \text{HgSe}(\text{CH}_3)_2(\text{NO}_3)_2.$$

Die Versuche wurden bei -80°C wiederholt, ohne daß eine merkliche Verlangsamung der Reaktion beobachtet werden konnte. Zur weiteren Abschwächung der Reaktionsbereitschaft des Systems wurden die methanolischen Lösungen bis unter den Gefrierpunkt abgekühlt. Es zeigte sich, daß der Berührungskontakt der eingefrorenen Reaktanden ausreichte, um nach kurzer Zeit eine Dunkelfärbung der Kontaktstelle hervorzurufen. Dialkylchalkogenide führen offensichtlich - Sauerstoff bildet hier die Ausnahme - zur Disproportionierung der Hg_2 -Einheit ⁶³⁾. Die unterschiedlichen σ -Donorkapazitäten der Dialkylchalkogenide werden bei Betrachtung der ersten Ionisierungspotentiale ⁹⁰⁾ deutlich:



Demnach ist die Energie des freien Elektronenpaares im Selen-Derivat nur etwas größer als im Schwefel-Derivat, während sich

deutliche Unterschiede zum Tellur- und Sauerstoff-Derivat erkennen lassen.

5.2. Reaktionen der cyclischen Monoselenoether

5.2.1. Vergleich mit den analogen Schwefel-Verbindungen

Die chemische Reaktionsfähigkeit der cyclischen gesättigten Monothioether gegenüber Hg(II)- und Hg(I)-Salzen wurde von RÖLZ untersucht ⁶³⁾. Somit war es naheliegend, diese Versuche mit den analogen Mono-Selenoethern zu wiederholen, um zu überprüfen, inwieweit sich die Ergebnisse übertragen ließen. Ein ähnliches Verhalten konnte zumindest vermutet werden, da die physikalischen Charakteristiken von Selenacycloalkanen und Thiacycloalkanen sehr ähnlich sind und häufig Isomorphie beobachtet wird ⁹⁹⁾. Paare von optischen Antipoden der Selenacycloalkane und der entsprechenden Schwefelverbindungen mit entgegengesetzten Vorzeichen ergeben Quasi-Razemate ⁹⁹⁾.

Die Ähnlichkeit von Schwefel und Selen in diesen Verbindungen ist noch augenscheinlicher, betrachtet man die gemischten 1, 2-Thiaselenacycloalkane. Es konnte in der Tat keine Ladungstrennung der Schwefel-Selen-Bindung in 1-Thia-2-selenolan-4-carbonsäure und in 2-Thia-3-selenaspiro[4.5]dekan mittels Dipolmessung festgestellt werden ⁹⁹⁾.

Für die cyclischen Monothioether ist festgestellt worden, daß eine Reihe von Eigenschaften von der Zahl der Ringglieder abhängig ist. Im einzelnen zählen hierzu die Hybridisierung am S- und C-Atom ^{100, 101)} die δ -Werte an den α -CH₂-Gruppen (4>3>5>6) ¹⁰¹⁾ sowie die Reihenfolge der Donorstärke des S-Atoms gegenüber der harten Lewis-Säure BF₃ (4>5>6>3) ¹⁰²⁾.

Beim Vergleich mit den analogen Se-Verbindungen ergibt sich insofern eine Schwierigkeit, als der Dreiring nur als Zwischenprodukt bei der Reaktion von Olefinen mit Selen vermutet werden kann und der Vierring nur im Dunkeln und bei starker Kühlung stabil ist¹⁰³⁾. Nach Vorstehendem ist davon auszugehen, daß die Se-Verbindungen ihre Eigenschaften in Abhängigkeit von der Ringgliederzahl ändern. Eine Gegenüberstellung der UV-Spektren der Hetero-Verbindungen mit Ringgliederzahl 4-6 zeigt überraschenderweise Unterschiede im Absorptionsverhalten. Während die Thioether neben dem lagekonstanten $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang des S-Atoms bei ca. 215 nm eine weitere Absorption aufweisen, die sich in der Reihenfolge 4>5>6 von 275 nm nach 225 nm verschiebt¹⁰⁴⁾, konnten in den Spektren der Selenoether nur 2 lagekonstante Absorptionen bei 220 nm entsprechend dem $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang des Selens und bei ca. 265 nm, als Schulter schwach ausgeprägt, beobachtet werden.

5.2.2. Präparative Ergebnisse

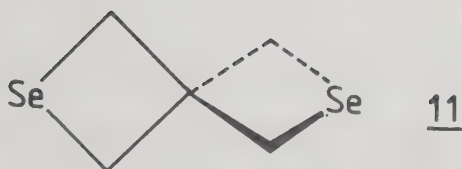
Die Präparation der Ausgangsverbindungen erfolgte nach der Prozedur, die McCULLOUGH und LEFOHN¹⁰⁵⁾ für die Darstellung von Tetrahydroselenophen angeben und die darin besteht, ein Dihalogenid mit einer Mischung von Selenpulver, Natrium-formaldehydsulfoxylat (Rongalit), NaOH und H₂O reagieren zu lassen. Die Selenoether ließen sich ohne Mühe in die entsprechenden Dibromide überführen, die in Form glänzender gelb-roter Nadeln erhalten wurden. Massenspektrometrisch ließ sich zeigen, daß die Bromanlagerung auch an Selenetan ohne Ringöffnungsreaktion abläuft. Mit HgX₂ (X = Cl, Br, I) reagieren die Selenoether

zu 1:1-Addukten. Gegenüber $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ zeigen die Reaktionen der cyclischen Selenoether unterschiedlichen Verlauf. Während Selenolan (8) und Selenan (9) sofortige Schwarzfärbung der methanolischen Lösung unter Abscheidung von Hg hervorrufen, bildet sich mit Selenetan (10) eine weiße Verbindung, die sich dann allmählich grau färbt. Da Selenetan in saurem Medium rasch polymerisiert, wurden die Versuche in etherischer Lösung mit frisch präpariertem Selenetan wiederholt, wobei nach kurzer Zeit ebenfalls Vergrauung beobachtet wurde. Offensichtlich verläuft die Ringöffnungsreaktion vergleichbar schnell wie die Adduktbildung. Der analytische Befund des infolge Selenolatbildung schwach grau gefärbten Addukts (10b) deutete auf das stöchiometrische Verhältnis 2:1 mit zwei Teilen Selenetan hin, das dem für die analoge Schwefelverbindung gefundenen Resultat entspräche.

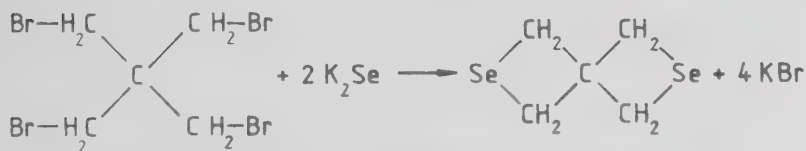
5.2.3. Reaktionen des spirocyclischen Selenoethers

2.6-Diselenaspiro[3.3]heptan

Da die Versuche mit Selenetan ermutigend waren, wurde nach einem gegenüber der Ringöffnung stabileren Vierringderivat gesucht, wobei die Wahl auf ein spirocyclisches Derivat, 2.6-Diselenaspiro[3.3]heptan (11) fiel. Das starre Gerüst verhindert die schnelle Inversion des nichtplanaren Selenetanrings. Die Verbindung ist isomorph zu ihrem Schwefelanalogen, mit dem sich stabile Hg(I)-Addukte darstellen ließen⁶³⁾.



Die Verbindung konnte sehr rein erhalten werden, indem unter Modifizierung der Arbeitsvorschrift von BACKER und WINTER¹⁰⁶⁾ K_2Se in hohem Überschuß zu $C(CH_2Br)_4$ vorgelegt wurde, so daß alle Br-Atome in die Reaktion einbezogen wurden.



Das Massenspektrum (s. Abb. 32) von 11 ist frei von Brom und zeigt ein für organische Selenide typisches Fragmentierungsschema. Die stark oxidationsempfindliche Verbindung bildet mit $HgBr_2$ und $HgCl_2$ 2:1-Addukte, von denen letzteres bereits bekannt war¹⁰⁶⁾. Mit $Hg(NO_3)_2$ wird eine gelbe Verbindung erhalten, deren IR-Spektrum neu auftretende starke Banden bei 1650 cm^{-1} , 1390 cm^{-1} und 1290 cm^{-1} zeigt, die auf kovalent gebundenes Nitrat hinweisen.

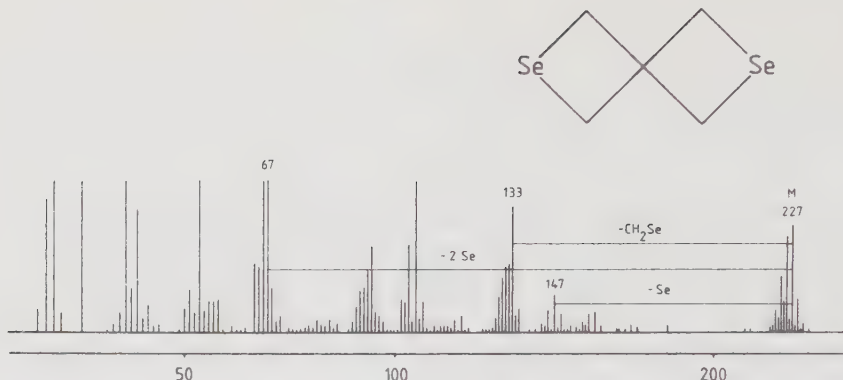
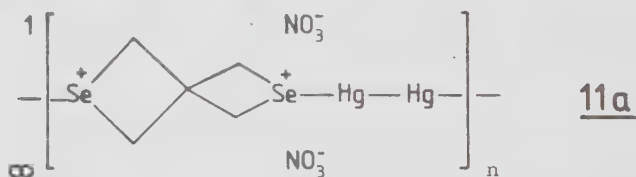


Abb. 32: Massenspektrum von 2,6-Diselenaspiro[3.3]heptan

Bei der Umsetzung von 11 mit $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ resultierte ein 1:1-Addukt (11a), das sich beim Trocknen langsam grau verfärbte. In Gegenwart von Methanol ist die Verbindung begrenzt haltbar. Aufgrund der Zusammensetzung ist in Analogie zur S-Verbindung ⁶³⁾ Kettenstruktur zu erwarten:



Das IR-Spektrum des Zersetzungsproduktes zeigt ebenfalls ein von der Ausgangsverbindung abweichendes Linienmuster - siehe oben - so daß vermutet werden kann, daß Ringöffnung eintritt. Beim Erwärmen von 11a trat explosionsartig Zersetzung ein. Mit $\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2$ reagiert 11 zu einem Feststoff, welcher sich beim Trocknen explosionsartig zersetzt.

5.3. Untersuchung der Reaktionsweise von Liganden, deren koordinationschemisches Verhalten durch die Nachbarschaft weiterer Selenatome beeinflusst wird.

5.3.1. Das Verhalten der analogen Schwefelverbindungen

Nachdem eine erste Adduktbildung zwischen Quecksilber der Oxidationsstufe +1 und einem organischen Sulfid bei der Umsetzung von $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ mit 1,3-Dithian resultierte, konzentrierte sich das Interesse auf Verbindungen mit mehreren Schwefelatomen im Molekül. Es zeigte sich dabei, daß eine Adduktbildung dann begünstigt wird, wenn aufgrund der Molekülsymmetrie die einsamen n_{π} - Elektronenpaare der Schwefelatome in Wechselwirkung treten können. Die Verbindungsklasse, für die dies zutrifft, beschränkt sich hierbei nicht auf die cyclischen Thioether; hierzu gehören ebenfalls die polyfunktionellen offenkettigen Thioether, deren Elektronenpaare sich in bestimmten Konformationen gegenseitig beeinflussen können. Als Maß für die Wechselwirkungsenergie der Schwefel- n_{π} -Elektronenpaare eines Dithioethers kann die Differenz der ersten beiden PE-Ionisierungsenergien (ΔIE) angesehen werden. Diese Größe läßt sich vernünftig mit den Ergebnissen von RÖLZ⁶³⁾ und JORDAN¹⁰⁷⁾ korrelieren, d.h. $\text{Hg}(\text{I})$ -Adduktbildung mit Dithioethern wurde beobachtet, wenn die Differenz der ersten beiden Ionisierungsenergien (ΔIE) beträchtlich mehr als 0,25 eV beträgt. Nach den Messungen von BOCK¹⁰⁸⁾ ist dies der Fall für 1,3-Dithian, 1,4-Dithian und Bis(thiophosgen), die alle stabile Quecksilber(I)-Addukte bilden. Die n_+/n_- -Kombination der einsamen Schwefelelektronenpaare erfolgt, wenn mehr als eine CH_2 -Gruppe zwischen den Schwefelatomen eingeschoben ist, nicht mehr durch "through space"-Wechselwirkung, sondern durch "through-bond"-

Wechselwirkung mit σ -CH₂-Orbitalen gleicher Symmetrierasse.

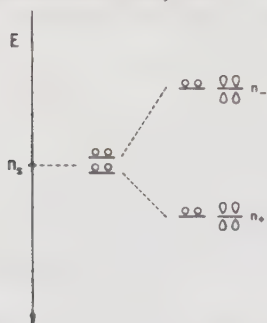


Abb. 33: n_+/n_- -Kombinationen
freier Elektronenpaare

Dithioether, bei denen aufgrund der Molekülsymmetrie die Zumischung der σ -CH₂-Orbitale ausgeschlossen ist, sind vermutlich nicht in der Lage, Quecksilber(I)-Addukte zu bilden.

Dies ist z.B. der Fall im offenkettigen 2,4-Dithiapentan

($\Delta IE = 0,25$ eV) bei C_{2v}-Konformationen sowie im 1.4-Di-

thia [4.4]-spirononan, das ebenfalls C_{2v}-Symmetrie aufweist ¹⁰⁸⁾.

Bei der Umsetzung dieser Verbindungen erfolgte Disproportionierung. Als geeignet zur Adduktbildung erwiesen sich auch polyfunktionelle Thioether mit Neopentylgerüst, in denen eine Überlappung von Orbitalen durch die räumliche Anordnung im vorgegebenen Neopentylgerüst diskutiert werden kann.

Vertikale PE-Ionisierungsenergien sind für die entsprechenden Selenoether nicht gemessen worden. Als Anhaltspunkt für die Größe der n_+/n_- -Kombination in einem Molekül mit 2 oder 3 Selenatomen in chemisch gleicher Umgebung dienten die Meßdaten für die analogen S-Derivate. Da die Se-Verbindungen z.T. nur schwer zugänglich und oxidationsempfindlicher sind als die entsprechenden S-Liganden, wurden die Untersuchungen begrenzt auf zwei Vertreter der Gruppe Polyselenocycloalkane und auf einen der offenkettigen Polyselenoether.

5.3.2. Präparative Ergebnisse bei der Umsetzung von 1.3.5-Tri-selenen und 2.4.6-Triphenyl-[1.3.5]triselenan mit Quecksilber-Salzen

Die Darstellung von 1,3,5-Triselenan (12) erfolgte durch Kondensation von CH_2O mit H_2Se , der aus Al_2Se_3 freigesetzt wurde. Der weiße Niederschlag wird mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ gewaschen und schmilzt aus CHCl_3 umkristallisiert bei 218°C . Massenspektrometrisch wurde das trimere Produkt (s. Abb. 34) nachgewiesen, das isomorph zu 1,3,5-Trithian ist ¹⁰⁹).

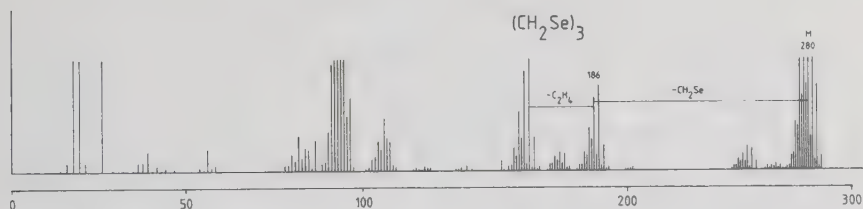


Abb. 34: Massenspektrum von 12

Wegen der äußerst geringen Löslichkeit von 12 in kaltem CH_3OH wurde der Ligand in heißem CH_3OH aufgenommen, filtriert und nach kurzer Kühlung mit methanolischer Quecksilber(I)-Lösung umgesetzt. Hierbei resultierte sowohl mit $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ als auch mit $\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2$ ein voluminöser gelblichgrüner Niederschlag, der sich als amorpher Feststoff isolieren ließ. Die Handhabung von 12b war unter Laborbedingungen nicht möglich, da kleinste Mengen ohne erkennbaren Anlaß heftig detonierten, so daß die Zusammensetzung nicht zu ermitteln war.

Hingegen erwies sich die Handhabung des 1:1-Nitrat-Addukts (12a) als unproblematisch, so daß Raman- und IR-Spektren angefertigt werden konnten. Aufgrund der Zusammensetzung der neuartigen Quecksilber(I)-Selen-Verbindung kommt analog zu (1,3-Dithian)-diquecksilber(I)-dinitrat ⁵⁸⁾ Kettenstruktur in Betracht:

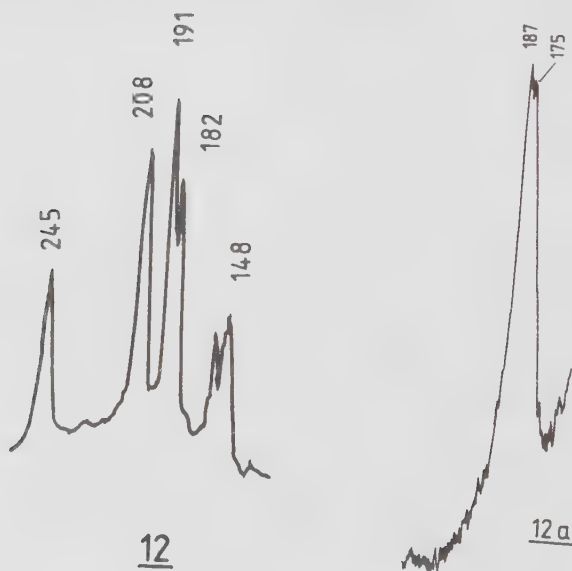
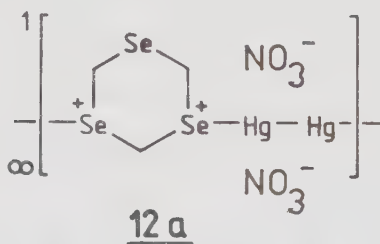
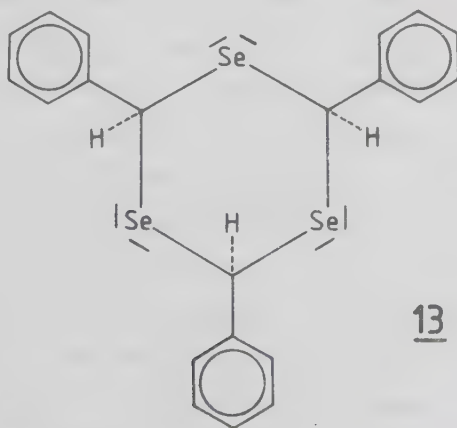


Abb. 35: Ramanspektren von 12 und 12a

Im Ramanspektrum von 12a wird die starke Emission zwischen 175 cm^{-1} und 187 cm^{-1} der Hg-Hg-Schwingung zugeordnet (s. Abb. 35). Das IR-Spektrum von 12a zeigt eine deutliche Aufspaltung der ν_3 des Nitrations in zwei Banden, die bei 1270 cm^{-1} auftreten. 12 wurde mit HgX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) umgesetzt, wobei die Bildung von HgX_2 -12-Addukten resultierte. Demnach ist 12 gegenüber beiden Oxidationsstufen koordinationsfähig.

Um zu prüfen, ob sich mit einer verringerten Elektronendichte am Se-Atom noch Quecksilber(I)-Addukte darstellen ließen, wurden drei Phenylreste in den 6-Ring eingeführt. Die Verbindung $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CHSe})_3$ (13) entsteht bei der Kondensation von Benzaldehyd und Selenwasserstoff in der Gegenwart von konz. Salzsäure als rot gefärbtes, zähes Öl, das in Methanol aufgenommen, nach Umkristallisation farblose kleine Nadeln ($\text{F. } 201^\circ$), ergibt. Der trimere Charakter der Verbindung, die bisher nach einer anderen Vorschrift rein nicht zu isolieren war ¹¹⁰⁾, wurde massenspektrometrisch (s. Abb. 36) einwandfrei nachgewiesen. Die Verbindung ist in allen gängigen Lösungsmitteln nur sehr schwer löslich.



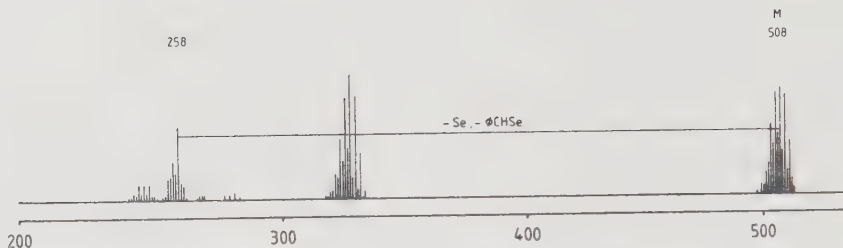
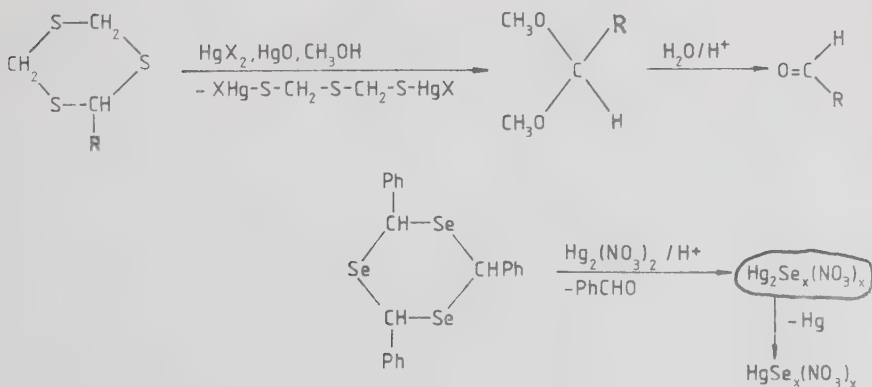


Abb. 36: Teilmassenspektrum von 13

Das Reaktionsverhalten dieses Liganden erscheint in mancher Hinsicht bemerkenswert. So erfolgt bei der Umsetzung mit $\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2$ kein Niederschlag; nach einiger Zeit scheidet sich elementares Quecksilber aus. Wird die Umsetzung mit HgBr_2 vorgenommen, so resultiert ein gelblicher Niederschlag, der keine organischen Bestandteile aufweist, was IR-spektrometrisch belegt wurde, d.h. es entsteht eine $(\text{HgSe})_n \cdot (\text{HgBr}_2)_n$ -Verbindung, nicht definierter Stöchiometrie (13c).

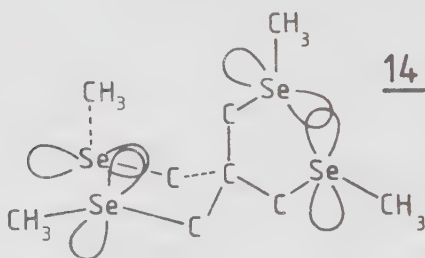
Bei der Umsetzung mit $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ bildet sich unmittelbar ein hellgrüner, voluminöser Niederschlag, der während der Isolierung allmählich zu dunkeln beginnt. Das isolierte Produkt (13a) ist nach 1-2 Tagen schwarz. Ein sofort mit gasförmigem NH_3 durchgeführter Test auf Quecksilber(I) fällt, da sofortige Schwärzung der Probe eintritt, positiv aus. In der C,H,N-Analyse von 13a findet sich neben ca. 1,5% Stickstoff weder Kohlenstoff noch Wasserstoff. Das Fehlen organischer Bestandteile wird durch das IR-Spektrum bestätigt, in dem nur die Absorptionen des Nitrations erkennbar sind. Daneben werden in der Probe ca. 65% Quecksilber und ca. 13% Selen ermittelt.

Sowohl bei der Umsetzung mit HgBr_2 als auch mit $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ kann der mandelartige Geruch von Benzaldehyd wahrgenommen werden. Vermutlich läuft die Reaktion nach einem ähnlichen Mechanismus ab, wie die HgO -assistierte Solvolyse von alkylierten Trithianen, die von SEEBACH, COREY und BECK¹¹¹⁾ eingeführt wurde, um unter Herauslösung des höchst substituierten C-Atoms zu Carbonylverbindungen zu gelangen. Nachstehend wird die Reaktionsfolge für die Solvolyse von alkyliertem 1,3,5-Trithian, dem bei der Reaktion von Quecksilbersalzen mit $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CHSe})_3$ vermuteten Reaktionsablauf gegenübergestellt, wobei der Kreis um 13a symbolisieren soll, daß es sich hierbei um ein nicht näher definierbares Zwischenprodukt handelt.



5.3.3. Präparative Ergebnisse bei der Umsetzung von Quecksilber(I)-Salzen mit Tetrakis(methylselenomethyl)methan

Der Ligand $C(CH_2S CH_3)_4$, der das Neopentylgerüst enthält, ist erfolgreich mit $Hg_2(NO_3)_2$ und $Hg_2(ClO_4)_2$ umgesetzt worden, wobei sich Addukte der Zusammensetzung 1:2 bzw. 1:1 bildeten¹¹²⁾. Der analoge, bislang unbekannte Selenligand (14) wurde in flüssigem Ammoniak aus $C(CH_2Br)_4$ und $NaSeCH_3$ im Überschuß dargestellt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Ether ausgeschüttelt, mit H_2O gewaschen und über $CaCl_2$ getrocknet. Der Feststoff stellt eine gelbe, übelriechende Substanz, die bei $60^\circ C$ flüssig wird, dar.



Eine etherische Lösung des Liganden reagiert nicht mit HgX_2 ($X = Cl, NO_3$). Mit $HgBr_2$ erhält man ein 1:2-Addukt (14c). Gibt man 14 zu einer methanolischen Lösung von $Hg_2(NO_3)_2$, so bildet sich ein weißer, nach dem Abfiltrieren und Trocknen feinpulvriger amorpher Niederschlag, der sich auch bei Kühlung langsam grau verfärbt. Die sofort durchgeführte C,H,N-Analyse lieferte die Summenformel $C(CH_2SeCH_3)_4 \cdot 2 Hg_2(NO_3)_2$ (14a), ana-

5.4. UV-spektrometrische Untersuchung der Liganden, die keine sofortige Disproportionierung der Hg_2 -Einheit verursachen

Sämtliche untersuchten Selenoether zeigen bei 215-220nm den $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang des freien Elektronenpaares am Selen. Während aber die alicyclischen Monoselenide daneben nur noch eine schwache Absorption im Bereich von 270nm erkennen lassen (s. Abschnitt 5.2.1.) (9) (s. Abb. 37), zeigen die Polyselenoether Absorptionen im Bereich von 250nm ^{11,12,14}, die auf die gegenseitige Beeinflussung der Selenatome zurückzuführen sind. Eine weitere Absorption im Wellenlängenbereich oberhalb von 260 nm wird in den UV-Spektren von 12 und 14 beobachtet, wobei sich hier drei bzw. vier Selenatome gegenseitig beeinflussen können. Bei Betrachtung von Abb. 37 wird allerdings auch deutlich, daß 11 und 12 ausgeprägtere Absorptionen als 14

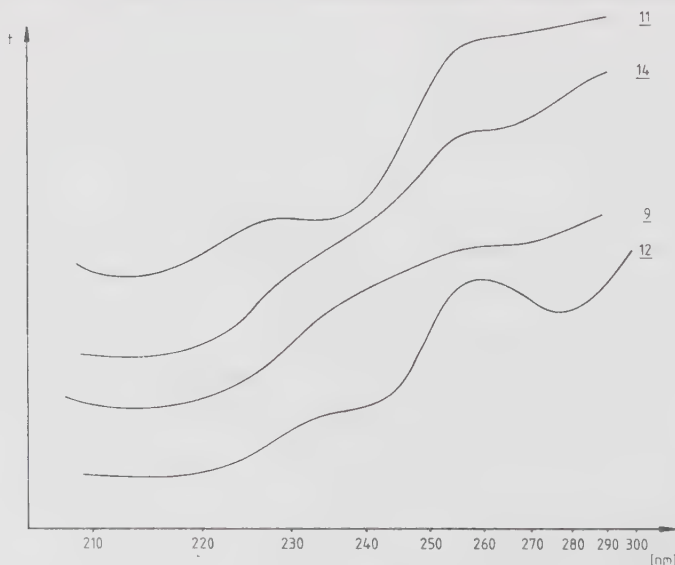


Abb. 37: Vergleich der UV-Spektren von $\text{C}_5\text{H}_8\text{Se}_2$ (11), $\text{C}(\text{CH}_2\text{SeCH}_3)_4$ (14), $(\text{CH}_2\text{Se})_3$ (12) mit $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{Se}$ (9) (in Methanol)

was auf die stärkere gegenseitige Beeinflussung der freien Elektronenpaare am Selen in den Ring-Derivaten zurückzuführen ist.

Die unterschiedlichen UV-Absorptionen können versuchsweise als Indiz für die unterschiedliche Donorfähigkeit der Liganden betrachtet werden. So konnte mit 12 eine stabile Quecksilber(I)-Selen-Verbindung erhalten werden und während 11 und 14 mit Quecksilber(I) Verbindungen bilden, die zwar im Gegensatz zu den analogen Schwefelverbindungen wenig stabil sind, erfolgt bei der Reaktion von 9 sofortige Disproportionierung der Hg_2 -Einheit.

Die Disproportionierungsreaktion sollte demnach nicht erwartet werden, wenn neben dem $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang des freien Elektronenpaares am Selen, im Gebiet von 235 - 280 nm weitere ausgeprägte Elektronen-Übergänge beobachtet werden können, die bei den Polyselenoethern auf n_+/n_- -Kombinationen der $n\pi$ -Elektronenpaare zurückzuführen sind.

6. Untersuchung der Reaktionsweise von Benzylselenid (15)
mit Quecksilber(I)- und Quecksilber(II)-Salzen

Die Benzylselenalkane zeichnen sich durch eine große Widerstandsfähigkeit gegenüber einer Vielzahl von Reagentien und Reaktionsbedingungen aus, daher wird die schützende Benzylgruppe für empfindliche Selenverbindungen eingesetzt.

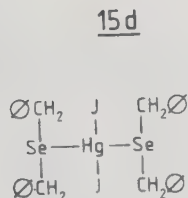
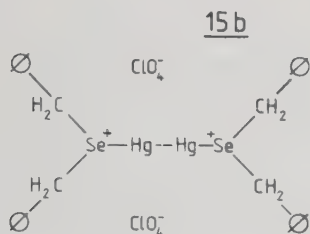
Die Verbindung (15) wurde bei der Umsetzung von Kaliumselenid (Rongalitmethode) mit Benzylchlorid erhalten als leicht grün gefärbte, in Tafeln kristallisierende Substanz mit einem Festpunkt von 46°C. Im Massenspektrometer sind Spuren von Selen, die von einer winzigen Kontamination von höheren Seleniden herrühren noch erkennbar. Dies läßt sich allerdings bei dieser Darstellungsmethode nicht vermeiden. Für die weiteren Umsetzungen ist dies aber ohne Bedeutung.

6.1. Präparative Ergebnisse

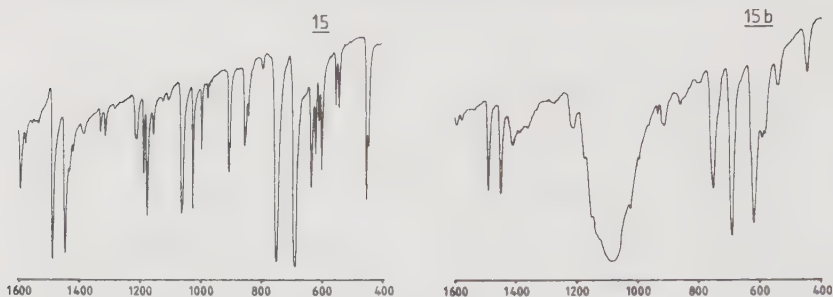
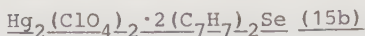
Bei der Umsetzung von Benzylselenid mit Quecksilber(II)-halogeniden bilden sich Addukte unterschiedlicher Stöchiometrie aus. Während das Chlorid und das Bromid ein 1:1-Addukt (15c) ausbilden, bindet im Iodid das Metall zwei Benzylselenid-Moleküle zu einem 2:1-Addukt (15d).

Mit $\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2$ wird die Bildung eines 2:1-Adduktes (15b) beobachtet. Die neue Verbindung fällt als amorphes, schwach grünlich gefärbtes Pulver an.

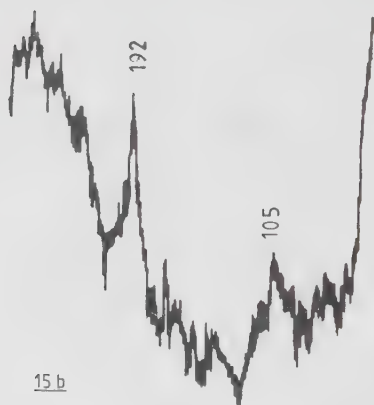
Strukturvorschlag, basierend auf den Ergebnissen der IR- und Raman-Spektren sowie der ermittelten Zusammensetzung:



Werden methanolische Lösungen von $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ und $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{Se}$ vereinigt, so resultiert eine weiße Fällung, die aber nur kurze Zeit farblos bleibt, um dann, schneller noch bei Isolierung des Produkts, zu dunkeln. Vergleicht man diese Ergebnisse mit denen, die mit Benzylsulfid ⁶⁾ erzielt werden konnten, wobei $\text{Hg}(\text{I})$ -Addukte mit den Gegenionen NO_3^- , ClO_4^- und SiF_6^- erhalten wurden, so zeigt sich deutlich, daß die Donorkapazität des S-Atoms durch die benachbarte Phenylgruppe entscheidender verringert wird als die des Se-Atoms. Dies befindet sich im Einklang mit den Beobachtungen an Arylchalkogeniden, wo durch die direkte Nachbarstellung der Phenylgruppe die Donorkapazität des S-Atoms so stark verringert ist, daß inertes Verhalten gegenüber Hg-Salzen die Folge ist ⁶³⁾.

6.2. Diskussion der Raman- und IR-Spektren vonAbb. 38: IR-Spektren von 15 und 15b

Das IR-Spektrum von 15b zeigt im wesentlichen die Banden des Liganden, wobei der Bereich um 1100 cm^{-1} von der ν_3 des Anions verdeckt wird (Abb. 38). Die nichtentartete Schwingung ν_1 des Anions wird bei 935 cm^{-1} , die dreifach entartete Schwingung ν_4 bei 620 cm^{-1} mit einer Schulter bei 630 cm^{-1} beobachtet, d.h., es wird ein im wesentlichen ungestörtes Schwingungsverhalten einer tetraedrischen Chlorat(VII)-Gruppe beobachtet.



Im Ramaneffekt ist eine Zuordnung aller Banden wegen des schlechten Streuvermögens der amorphen Substanz nicht sehr sinnvoll, so daß nur die starke Emission bei 192 cm^{-1} bzw. 105 cm^{-1} der Hg-Se-Streckschwingung resp. Hg-Hg-Schwingung versuchsweise zugeordnet wird (s. Abb. 39).

Abb. 39: Ramanspektrum von 15b im Bereich von $50\text{-}250 \text{ cm}^{-1}$

7. Untersuchung der Reaktionsweise von Diseleniden mit Hg(I)-Salzen

7.1. Eigenschaften der Diselenide

Die Se-Se-Bindung, in der Selen formal die Oxidationsstufe -1 besitzt, ist beträchtlich weniger stabil als die S-S-Bindung und wird in einer Reihe von reversiblen Reaktionen gespalten.¹¹³⁾ Am bekanntesten ist die oxidative Spaltung der Diselenide, die bei Beachtung der Reaktionsbedingungen gezielt zu Selen-Sauerstoff-Derivaten mit Selen der Oxidationsstufe 0, +2 und +4 führt.

Mit HgCl_2 wird Disproportionierung der Se-Se-Einheit beobachtet (S.Abschn. A 2.3.). Mit elementarem Quecksilber werden Diselenide zu symmetrischen Selenolaten reduziert ¹¹⁴⁾. In stark alkalischem Medium erfolgt Disproportionierung zu Selenolat und Seleninat ¹¹⁵⁾. Die entstandenen Verbindungen lassen sich zumeist im IR-Spektrum identifizieren, da die Se-O-Schwingung Anlaß für eine charakteristische Bande bei $800\text{-}930\text{ cm}^{-1}$ gibt, die in der Diselenid-Ausgangsverbindung fehlt.

Die Spaltungsreaktion läßt sich auch gut am Verschwinden der gelben, für Diselenide charakteristischen Farbe, verfolgen. Diselenide zeigen in Lösung thermochromes Verhalten, was nach KUDER und LARDON ¹¹⁶⁾ nicht auf einen Radikal-Prozeß, sondern auf den stark temperaturabhängigen Besetzungsgrad eines Schwingungsniveaus zurückzuführen ist, das an der Kante des Sichtbaren absorbiert.

Auf der Basis von IR-Studien wurde für $\text{CH}_3\text{-Se-Se-CH}_3$ ein Diederwinkel von 90° angenommen ¹¹⁷⁾ (s. Abb. 40).

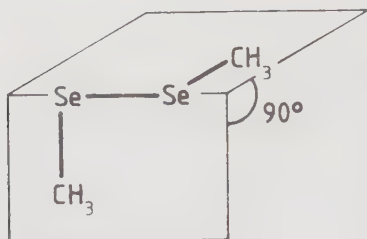


Abb. 40: Diederwinkel in $\text{CH}_3\text{-Se-Se-CH}_3$

Diese Erwartung wurde durch die Aufklärung einiger Diselenid-Strukturen bestätigt. So findet sich in der Verbindung Bis(di-phenylmethyl)diselenid die peroxidanaloge Konformation der CSeSeC -Einheit mit einem Valenzwinkel SeSeC von 100° und einem Diederwinkel von 82° ¹¹⁸⁾.

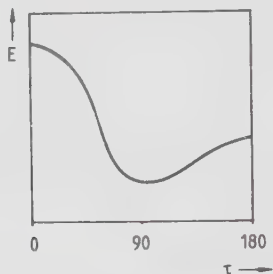


Abb. 41: Gesamtenergie in Abhängigkeit vom Diederwinkel, demonstriert am Beispiel von H_2S_2 ¹¹⁹⁾

Die Orthogonalität der beiden Se-C -Bindungen beruht auf der wegen der beträchtlichen Größe der $4p\pi$ -Orbitale erfolgenden Wechselwirkung, die stark vom Diederwinkel abhängt und am größten ist bei $\tau = 0$ und 180° und bei 90° und 270° wegen der Orthogonalität der Orbitale verschwindet (s. Abb. 41).

1. Hg(I)- und Hg(II)-Verbindungen bilden stabile Additionsverbindungen, z.B. mit Anilin als Liganden³¹⁾.
2. Verbindungen des Quecksilbers in beiden Oxidationsstufen bilden keine Addukte⁶³⁾.
3. Während mit Hg(II)-Salzen Addukte gebildet werden, tritt mit Hg(I)-Salzen Disproportionierung ein.
4. Hg(II)-Salze bilden keine Additionsverbindungen, dagegen lassen sich stabile Hg(I)-Addukte gewinnen.

Bei Durchsicht der Umsetzungen zwischen Organoselenverbindungen und Hg(II)-Salzen fiel auf, daß kein Autor zu einer Adduktbildung mit aromatischen Seleniden gelangte²⁶⁾. Demnach würden die Reaktionsmöglichkeiten aromatischer Selenoether gegenüber Quecksilbersalzen durch die Fälle 2 bzw. 4 beschrieben werden. Sollte das Ausbleiben der Adduktbildung auf die Stabilität des Aquokomplexes zurückzuführen sein, so bestand die Erwartung, daß das am Metall gebundene H₂O-Molekül an der schwächeren Kationen-Säure (Hg(I)) eher zu verdrängen sei als an der stärkeren (Hg(II)). Eine Disproportionierung infolge der Konkurrenzreaktion mit Hg(II) war hierbei nicht zu erwarten.

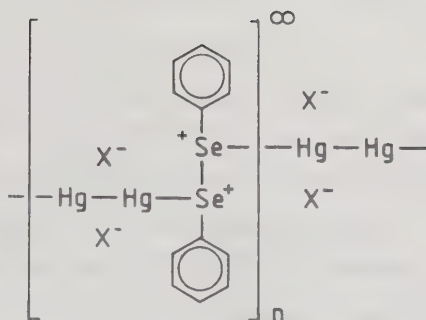
3.1. Präparative Ergebnisse bei der Umsetzung mit Diphenylselenid

Diphenylselenid wurde, ausgehend von dem entsprechenden Diazoniumsalz nach der Vorschrift von LEICESTER⁶⁴⁾ hergestellt. Die Verbindung wurde über Kupferspäne destilliert

Da die Chlorat(VII)-Verbindung (16b) sich nicht unzer-
setzt spektroskopisch vermessen ließ, konnte nur das Nitrat-
Addukt (16a) IR- und ramanspektrometrisch untersucht werden.

Im IR-Spektrum von 16a werden neben den Banden von Ph_2Se_2 ,
die lagekonstant auftreten, wobei nun Entartung für die C-Se-
Schwingung (A_1 und B_2) auftritt, Nitratbanden bei 1370 cm^{-1} ,
 1025 cm^{-1} (sh), 810 und 830 cm^{-1} und 700 cm^{-1} (vw) beobachtet.
Da sowohl für die ν_3 und die ν_4 nur jeweils eine Bande im
Spektrum auftritt, ist nicht anzunehmen, daß Nitrat als Li-
gand fungiert.

Strukturvorschlag:



$\text{X} = \text{NO}_3^-, \text{ClO}_4^-$

16a

16b

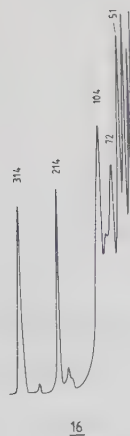


Abb. 42: Ramanspektren von 16 und 16a

Im Ramanspektrum von Ph_2Se_2 ist die intensive Linie bei 314 cm^{-1} der Se-Se-Valenzschwingung zuzuordnen. Im Vergleich zu aliphatischen Diseleniden ¹²⁰⁾ ist die Frequenz $20\text{-}30 \text{ cm}^{-1}$ hypsochrom verschoben und hat sich der Br-Br-Schwingungs-Frequenz (317 cm^{-1}) stark angenähert. Die gleiche

Beziehung existiert für die S-S- und die Cl-Cl-Schwingungsfrequenz ¹²⁰⁾. Gekühlte Proben von 16a zeigen im Raman-Spektrum zwei intensive Linien bei 98 cm^{-1} und 152 cm^{-1} (s. Abb. 42). Im niederfrequenten Teil des Spektrums finden sich außerdem zwei mittelstarke Emissionen bei 234 cm^{-1} und 306 cm^{-1} . Letztere wird unter Vorbehalt der Vibration der koordinierten Se-Se-Gruppe, die Linie bei 234 cm^{-1} der antisymmetrischen Hg-Se-Valenzschwingung zugeordnet.

Die starke Emission bei 98 cm^{-1} wird der Hg-Hg-Valenzschwingung und die Bande bei 152 cm^{-1} der symmetrischen Hg-Se-Streckschwingung zugeordnet. Diese Zuordnung erscheint auch plausibel, da nach einiger Zeit, wenn die Substanz sich zersetzt hat, die Emission bei 98 cm^{-1} erwartungsgemäß verschwindet.

7.3. Präparative Ergebnisse mit Dibenzyldiselenid (17) und Bis[p-Nitrobenzyl]diselenid (18)

Die Verbindungen wurden nach der Rongalitmethode mit den entsprechenden Alkylhalogeniden dargestellt, wobei es wichtig ist, die genau berechnete Menge Selen einzusetzen. Bei dieser Darstellungsmethode ist mit Verunreinigung des Liganden durch Spuren höherer Selenide zu rechnen. Bis[p-Nitrobenzyl]diselenid wurde präpariert, um die Wirkung einer stark ziehenden Gruppe am Phenylring zu studieren.

Dibenzyldiselenid (17) wurde nach mehrmaligem Umkristallisieren in Form gelber Kristalle (F. $92,5^{\circ}\text{C}$) erhalten.

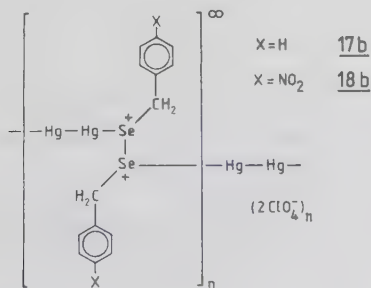
Das p-Nitro-Derivat (18), das in der Literatur nicht

beschrieben ist, wird als niedrig viskoses, rotes Öl erhalten.

Gibt man eine methanolische Lösung von 17 zu einer methanolischen Lösung von $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, so erfolgt sofortige Bildung eines sehr feinverteilten, weißen Niederschlags. Die Verbindung ist nicht sehr stabil und vergraut nach einiger Zeit. Die gleiche Beobachtung wird bei der Fällung mit dem p-Nitro-Derivat (18) gemacht. Die Analyse lieferte bezüglich der Zusammensetzung der Verbindungen kein eindeutiges Bild, da ihre Werte weder auf ein 1:1-Addukt noch auf ein 1:2-Addukt mit zwei Äquivalenten $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ passen. Die analoge 1:2-Schwefel-Verbindung wurde vor kurzem dargestellt ¹²¹⁾.

Setzt man die beiden Liganden mit $\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2$ um, so wird die Fällung eines leuchtend gelben Niederschlags (17b) bei der Stammverbindung und eines im Farbton etwas blasserem bei dem p-Nitro-Derivat (18b) beobachtet. Die Produkte sind luft- und feuchtigkeitsstabil und färben sich sofort schwarz bei Behandlung mit gasförmigem NH_3 . Nach dem analytischen Befund liegen 1:1-Addukte vor.

Strukturvorschlag, basierend auf IR- und Raman-Spektren, sowie der ermittelten Zusammensetzung:



Für die ramanspektrometrische Untersuchung der Verbindungen erwies sich als Handikap die feinverteilte, amorphe Form, die das Streuvermögen stark beeinträchtigte.

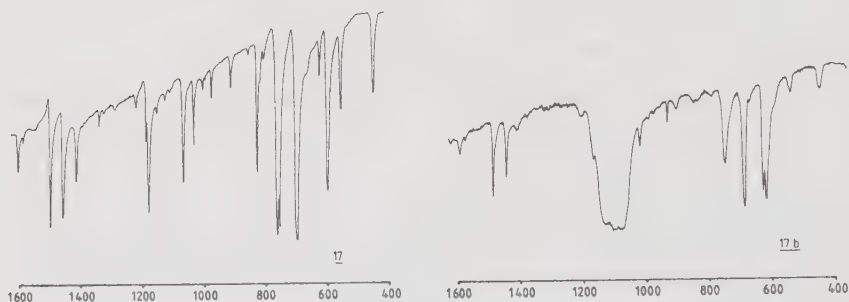


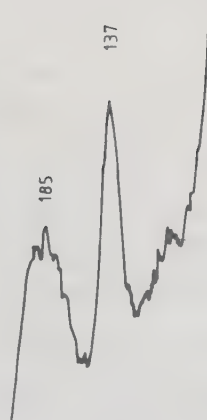
Abb. 43: IR-Spektren von 17 und 17b

Das IR-Spektrum des Diselenids (17) unterscheidet sich von dem der Monoverbindung (s. Abschn. 6.2.) dadurch, daß die X-sensitiven Vibrationen q, r, t und y schwächere Absorptionen verursachen. Im IR-Spektrum von 17b treten die Absorptionen des Chlorat(VII)-Ions praktisch frequenzgleich auf (s. Abschn. 3.3.3.), so daß vermutlich entferntere Kontakte des Quecksilbers zu einem Sauerstoff des Gegenions vorliegen.

Im Ramanspektrum von Benzyldiselenid (17) wird bei 284 cm^{-1} die intensive Emission der Se-Se-Valenzschwingung beobachtet.

17b zeigt im niederfrequenten Bereich nur zwei Emissionen mittlerer Intensität bei 163 cm^{-1} und 189 cm^{-1} . Diese Linien werden versuchsweise der Hg-Hg- bzw. Hg-Se-Valenzschwingung zugeordnet. Im Ramanspektrum von 18b (s. Abb.

44) werden die Emissionen bei 137 cm^{-1} und 185 cm^{-1} analog zugeordnet, wobei die bathochrome Verschiebung der Hg-Hg-Schwingung auffällig ist. In beiden Addukt-Ramanspektren ist eine sichere Zuordnung der Se-Se-Schwingung nicht möglich.



18 b

Abb. 44: Ramanspektrum von 18b im Bereich $50 - 250\text{ cm}^{-1}$.

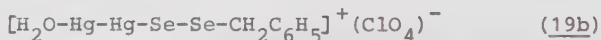
7.4. Thermochromes und komplexbildendes Verhalten von Dibenzyl- diselenid- diquecksilber(I)-bis(chlorat(VII))

17b, das in allen gängigen Solventien unlöslich ist, kann unter Zugabe von wenig $\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2$ in eine methanolische Aufschlämmung, in Lösung gebracht werden. Bei diesem vermutlich unter Komplexierung ablaufenden Lösungsvorgang wird nach relativ kurzer Zeit das Vorliegen von elementarem Quecksilber und elementarem Selen beobachtet. Nach Dekantieren wurde durch Zugabe von H_2O in einer exothermen Reaktion eine gelbe Fällung erhalten, die isoliert und anschließend mit CHCl_3 gewaschen wurde, womit sich ein Bestandteil herauslösen ließ. Dieser wurde als eine Selenonium-

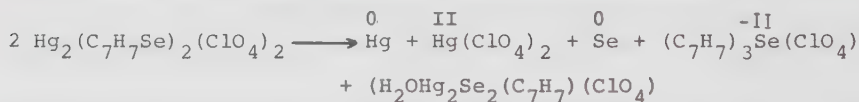
Verbindung mit Summenformel $(C_7H_7)_3Se(ClO_4)$ identifiziert; der Nachweis hierfür wurde analytisch und IR-spektrometrisch geführt.

Der $CHCl_3$ -unlösliche Bestandteil (19b) zeigte ein im Vergleich zu 17b im Bereich bis 1600 cm^{-1} wenig verändertes IR-Spektrum, dazu wurden zwei neue breite Banden im Bereich von 1600 cm^{-1} und 3500 cm^{-1} beobachtet, die auf das Vorliegen von Kristallwasser hindeuten.

Bei der Analyse von 19b findet sich ein im Vergleich zu 17b höherer prozentualer Quecksilber- und Selen-Gehalt, der gekoppelt ist mit einem in etwa halbierten Kohlenstoffanteil. Aufgrund dieser Ergebnisse erscheint folgende Konstitutionsformel plausibel:



Zur Darlegung obiger Versuchsergebnisse läßt sich eine Reaktionsgleichung aufstellen, bei der Disproportionierung und H_2O -Anlagerung in einer Gleichung zusammengefaßt sind:



Es ist davon auszugehen, daß die Bildungsreaktion von 17b zu 19b in mehreren Schritten über einen löslichen Zwischenkomplex verläuft. Aufgrund der wenig conc. Lösung war ein ramanspektrometrischer Nachweis allerdings nicht zu führen.

Ein faszinierendes Phänomen läßt sich beobachten, variiert man bei der Darstellung von 17b die Temperatur. Dabei bildet sich von blaßgelben, bei Temperaturen unter $15^\circ C$, bis zu rot-orangen, bei Temperaturen um $60^\circ C$, eine fortlaufende Reihe

leuchtend farbiger Produkte (17b). Diese thermochrome Reaktion findet nur bei Bildung der Addukte in methanolischem Medium statt. Nach Isolierung der Verbindungen bleibt der Farbton erhalten. Der Pigmentcharakter der Verbindungen verliert sich nach einigen Wochen, wobei die Präparate mit dunkleren Farbtönen eher zur Schwarzfärbung infolge Hg-Hg-Disproportionierung neigen. Das Farbverhalten läßt sich nicht auf den Dispersionsgrad der Proben zurückführen, da durch feinstes Vermahlen der Farbton der Verbindungen erhalten bleibt. Wendet man starken Mahldruck an, setzt sich elementares Selen frei. Da sich die Addukte in überschüssiger methanolischer $\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2^-$ lösen, können die Farbschattierungen auch nicht durch feinstverteiltes elementares Selen verursacht sein.

Zur Klärung des beobachteten Phänomens wird vorgeschlagen, von dem Modell auszugehen, das KUDER und LARDON ¹¹⁶⁾ für die Thermochromie der Diselenide (7.1.) eingeführt haben. Wenn der Besetzungsgrad eines bestimmten Vibrationsniveaus, von dem aus der farberzeugende elektronische Übergang erfolgt, temperaturabhängig ist, so ist nicht auszuschließen, daß durch den bindenden Kontakt zu den Quecksilberionen der elektronische Zustand in der Se_2 -Gruppe so fixiert wird, daß trotz Abkühlens die Breite der farberzeugenden Absorptionsbande erhalten bleibt.

C. Experimenteller Teil

1. Durchführung der Elementaranalysen

Die C-, H-, N-Bestimmungen wurden nach den bekannten Methoden der Mikronalyse ausgeführt. Dafür möchte ich Herrn Bzirsky bestens danken.

Quecksilber

Die zu analysierende Substanz wurde in konz. Salpetersäure und Perhydrol aufgeschlossen, das überschüssige H_2O_2 im Wasserbad verkocht und anschließend mit Ammoniumthiocyanat nach VOLHARD titriert ¹²²⁾.

Selen

Für diese Bestimmung wurden die Substanzen nach der von GOULD ¹²³⁾ angegebenen Methode mit konz. H_2SO_4 aufgeschlossen und mit rauchender Salpetersäure oxidiert. Nach Verdünnen mit N_2 -gesättigtem H_2O wurde die salpetrige Säure mit Harnstoff zerstört und 2% Stärkelösung zugegeben; nach Zugabe von KI wurde das freigesetzte I_2 mit Natriumthiosulfat titriert. Diselenide wurden vorher mit konz. HNO_3 in die entsprechenden Derivate der Seleninsäure überführt, die dann nach obiger Methode analysiert wurden.

2. Spektroskopische und röntgenographische Untersuchungen

IR-Spektren wurden mit einem Doppelstrahl-Gitterspektrometer Perkin-Elmer 621 oder mit einem Beckmann IR-12-Spektralphotometer aufgenommen. Die Proben wurden als KBr-Preßlinge, als Filme oder in Nujol vermessen. Für die Ausführung der

Messungen bedanke ich mich bei Frau Koschorek, Herrn Dipl.-Chem. K.D.Schröter und bei Frau Simon.

Im FIR-Bereich wurden die Proben mit einem Fourier-Spektrometer Polytec FIR-30 als Polyethylenpreßlinge untersucht.

Für diese Messungen danke ich Herrn Dipl.-Chem. G. Pajonk.

Raman-Spektren wurden mit einem Gerät der Firma Cary, Modell 82 aufgenommen. Die Probenanregung erfolgte durch einen Krypton-Ionen-Laser Spectra Physics 164, mit einer Erregerwellenlänge von 647,1 nm. Für diese Messungen bedanke ich mich bei den Herren Dipl.-Chem. K.D.Schröter, G.Bauer, W.Haegler und H.Gäbelein.

Massenspektren wurden mit den Spektrometern der Firma Varian MAT, Modell CH-4B (EFO-4B Quelle) bzw. Modell CH-5 (IXE-5 Quelle) (70eV) aufgenommen. Herrn Dr. Merbach vom Institut für Anorganische Chemie und Herrn Günther vom Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg danke ich für die Messungen.

¹H-NMR-Spektren wurden mit einem 60 MHz-Gerät der Firma Jeol, von den Herren Dipl.-Chem. Würstl und Seibold aufgenommen, denen ich dafür bestens danke.

UV-Spektren wurden mit einem Beckmann DK-2A-Gerät aufgenommen. Herrn Dipl.-Chem. H. Wagner danke ich bestens für die Messungen.

Pulveraufnahmen wurden unter Verwendung von $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung (35kV, 20mA) am Kristalloflex 4 der Firma Siemens mit einer Guinier-de-Wolff-II-Kamera der Firma Nonius hergestellt. Als Eichsubstanz wurde $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (p.A.Merck) verwendet. Einkristall-

aufnahmen wurden mit Weissenbergkameras der Firma Nonius, Delft, Explorer der Firma Stoe und an Precession-Kameras der Firma Nonius angefertigt. Die Aufnahmen wurden mit den üblichen Methoden ausgewertet. Intensitätsmessungen wurden an einem Vierkreisdiffraktometer (Hilger & Watts, Typ Y 290, Steuerung über PDP 11/45) mit durch Graphitkristall monochromatisierter K_{α} -Molybdänstrahlung ($\lambda = 70,926 \text{ pm}$) ausgeführt. Für die im Rahmen dieser Arbeit benötigten Berechnungen standen die Rechenanlagen CD 3300 zur Verfügung. Für die Ausführung dieser Arbeiten bin ich Herrn Dr. G. Liehr zu großem Dank verpflichtet. Für die Arbeit mit dem Programm XANADU darf ich mich bei Herrn Dipl.-Chem. G. Zoubek bestens bedanken. Herrn Ludwig danke ich für die Ausführung der Pulveraufnahmen.

3. Thermische Analysen

Die differentialthermoanalytischen Messungen wurden am Differential Thermal Analyser 900 der Firma Du Pont vorgenommen. Zur Überprüfung, ob die Substanzen Kristallwasser enthalten, wurden sie unter einem kontinuierlichen Stickstoffstrom mit einem Thermogravimetric Analyser 940 der Firma Du Pont thermisch untersucht.

4. Dichtebestimmung

Die Dichten der beiden kristallinen Modifikationen wurden in einem Pyknometer mit 3 ml Inhalt bestimmt. Als flüssige Phase diente n-Heptan. Es ließen sich trotz zügiger Arbeitsweise keine exakt reproduzierbaren Ergebnisse erhalten, da die

organische Komponente der Substanz die Tendenz besitzt, in das Lösungsmittel zu wandern.

5. Darstellung der Ausgangsverbindungen

5.1. Quecksilbersalze

Als Quecksilber(II)-Salzlösungen wurden ethanolische Lösungen von Quecksilber(II)-chlorid, -bromid und -iodid (Fa. Merck, p.a.), sowie wäßrige Lösungen von Quecksilber(II)-nitrat und -chlorat(VII) mit einem Gehalt von etwa 50-150 mmol verwendet. Diquecksilber(I)-dinitrat-Lösungen wurden durch Auflösen von 100 g $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (Fa. Merck, p.a.) in einer Mischung von 1000 ml Methanol und 50 ml konz. HNO_3 hergestellt. Nach Abfiltrieren wurde die Lösung in einer braunen Flasche mit metallischem Quecksilber als Bodenkörper aufbewahrt. Diquecksilber(I)-dichlorat(VII)-Lösungen wurden durch Auflösen von 50 g HgO (Fa. Merck, p.a.) und 60 g elementarem Quecksilber in einem Gemisch von 100 ml Chlor(VII)-säure und 400 ml Methanol erhalten ¹²⁴⁾.

5.2. Darstellung der Selen-Liganden

Die in Tab. 18 aufgeführten Substanzen wurden nach den durch Literaturzitate belegten Methoden dargestellt.

Soweit diese Methoden modifiziert, bzw. auf die Darstellung neuer Verbindungen angewendet wurden, wird dies im Folgenden beschrieben:

Verfahren A: Rongalitmethode nach TSCHUGAJEFF-CHLOPIN ¹²⁵⁾
zur Darstellung symmetrischer Alkylselenide und -diselenide.

Ein reaktionsfähiges organisches Halogenid wird hierbei mit einem Reagens umgesetzt, das außer Natriumselenid (bzw. -polyse-
lenid) und Natronlauge nur Natriumsulfit enthält.

Das Reagens wird bereitet durch Erwärmen eines Gemisches, be-
stehend aus 1g-Atom feingepulverten grauen Selens, 5,5 Mol
Natriumhydroxids und 2,4 Mol käuflichen Rongalits (Fa.Merck, p.a.),
in 1000 ml H₂O auf etwa 50°C, wobei ein schwacher Stickstoff-
strom durchgeleitet wird. Zur Darstellung der entsprechenden
Diselenide wird von 2g-Atom Selen ausgegangen.

Nach dieser Methode wurden 8,9,10,15,17 und 18 synthetisiert.
Für die Darstellung von 10 wurde diese Methode erstmals angewendet.

Verfahren B: Symmetrische Diarylselenide wurden durch Umsetzung
von Diazoniumsalzlösungen mit einer alkalischen Lösung von Ka-
liumpolyseleniden erhalten ⁶⁴).



Bei der Darstellung von 6 traten die in der Literatur ¹²⁷⁾ be-
schriebenen Schwierigkeiten auf, d.h., es wurde hauptsächlich
ein teerartiges Produkt erhalten. Di-m-xylyl-selenid und Di-2,4-
dichlorphenylselenid wurden erstmalig nach dieser Methode dar-
gestellt.

Zur Darstellung von 12 geht man von einer Lösung, die
aus 20 ml 40% Formalin und 60 ml konz. HCl besteht, aus
und leitet in diese Lösung zwei Stunden H₂Se ein, der aus 20 g
Al₂Se₃ mit H₂O freigesetzt wird. Der sich bildende weiße Nieder-
schlag wird abgesaugt, mit viel H₂O und Alkohol gewaschen und

aus Chloroform umkristallisiert. Ausbeute 40%.

13 wird analog erhalten, wobei von 30 ml Benzaldehyd und 60 ml konz. HCl ausgegangen wird. Der Niederschlag wird nach dem Waschen aus Methanol umkristallisiert. Ausbeute 65%. Bei dieser Verfahrensweise ist darauf zu achten, daß Luft-sauerstoff peinlichst ausgeschlossen bleibt.

5.3. Darstellung der Quecksilber(I)-Selen-Verbindungen

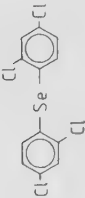
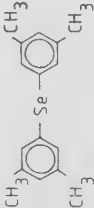
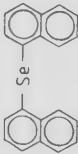
Allgemeine Arbeitsweise (s. Abschnitt B 2., Seite 21)

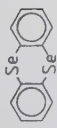
Im allgemeinen ist es vorteilhaft, wenn ein Überschuß von Quecksilber(I)-Salzionen in der Lösung vorliegt. 15b und die Diselenid-Addukte zeigen jedoch unter diesen Bedingungen Löslichkeit als Komplex, wobei nach einiger Zeit Disproportionierung zu beobachten ist.

Mit Ausnahme von 4, das nur aus 1 bzw. 2 (s.S.29) zugänglich ist, wurden die Addukte durch Vereinigen äquimolarer Lösungen des Quecksilber(I)-Salzes und des Liganden dargestellt. Kristallzüchtungsversuche waren nur mit Diphenylselenid erfolgreich, während die übrigen Quecksilber(I)-Addukte nur als amorphe Pulver erhalten werden konnten.

Die in Tabelle 18 angegebenen Schmelzpunkte sind meist von einer vorangehenden Zersetzung begleitet. Die Chlorat(VII)-Verbindungen zersetzen sich in der Wärme explosionsartig, so daß allein aus diesem Grunde die Darstellung von Hg(I)-Addukten der Cycloselenaalkane nicht ratsam ist. Soweit möglich, wurden in Tabelle 18 die gefundenen Wellenzahlen der $\bar{\nu}(\text{HgHg})$ aus den Ramanspektren angegeben.

Tab. 18: Dargestellte Liganden

Verbindung	Summenformel	Rel. Mol.- Masse ber.	Analysen gef. (ber.) %	Schmelzpunkt Siedepunkt MS (70 eV)	Referenz od. Verfahren
 R = H	$C_{12}H_{10}Se$	232,96	C 58,61 H 4,32 Se 32,13 (61,86) (4,32) (33,89)	155-160°/20mm	B 64)
R = CH ₃	$C_{14}H_{14}Se$	261,10	C 65,05 H 5,12 Se 29,75 (64,37) (5,36) (30,27)	240°/45mm	B 126)
R = F	$C_{12}H_8F_2Se$	269,14	C 53,59 H 3,03 Se 29,16 (53,55) (2,99) (29,34)	150°/1mm	B 126)
	$C_{12}H_6Cl_4Se$	370,92	C 39,71 H 1,76 Se 20,89 (38,85) (1,63) (21,29)	Fp 60° m/e = 371 325(M ⁺ -Cl) 292(M ⁺ -Se)	B
	$C_{16}H_{18}Se$	287,25	C 64,90 H 6,20 Se 25,75 (66,89) (5,61) (27,28)	265°/40mm	B
 5	$C_{20}H_{14}Se$	333,27	C 68,63 H 4,06 Se 24,13 (72,07) (4,23) (23,69)	Fp 115° m/e = 333 253(M ⁺ -Se)	B 127)

Verbindung	Summenformel	Rel.Mol.- Masse ber.	Analysen gef. (ber.) %		Schmelzpunkt Siedepunkt MS (70 eV)	Referenz od. Verfahren
			C	H	Se	
	<u>6</u>	333,27	als Dibromid:			
	$C_{20}H_{14}Se$		47,58 (48,83)	2,66 (2,87)	15,79 (16,26)	B 127)
	<u>7</u>	310,10	47,51 (46,48)	2,67 (2,60)	50,20 (50,95)	Fp 182° m/e = 310 230(M ⁺ -Se) 150(M ⁺ -2Se) 97)
	$C_{12}H_8Se$		als Dibromid			
	<u>8</u>	134,96	16,35 (16,28)	2,65 (2,71)	26,85 (27,14)	A 105)
	C_4H_8Se		als Dibromid			
	<u>9</u>	146,97	19,52 (19,44)	3,40 (3,50)	25,23 (25,89)	A
	$C_5H_{10}Se$		als Dibromid			
	<u>10</u>	122,95	12,51	2,19	28,11	m/e = 281 (Dibromid) 200(M ⁺ -Br) 120(M ⁺ -2Br) A
	C_3H_6Se		als Dibromid			
	<u>11</u>	226,61	26,33 (26,55)	3,35 (3,54)	68,11 (69,88)	Fp. 63,5° m/e = 227 133(M ⁺ -CH ₂ -Se) 106)
	$C_9H_8Se_2$		als Dibromid			

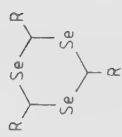
Verbindung

Summenformel

Analysen gef. (ber.)%

Schmelzpunkt
Siedepunkt
MS (70 eV)

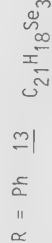
Referenz od.
Verfahren



Fp. 128°
m/e = 280
180 (M^+-CH_2Se)

s.

C 5.2.1.



Fp. 201°
m/e = 508
258 ($M^+-Se, -PhCHSe$)

s.

C 5.2.1.



Fp. 60°

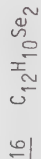
s.

B 5.3.3.



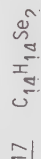
Fp. 46°
m/e = 261
182 (M^+-Se)

A



Fp. 62.5°
m/e = 313
234 (M^+-Se)

B 64



Fp. 92.5°

A



Fp. 92.5°
m/e = 313
234 (M^+-Se)

A

gelbe Modifikation	Summenformel	Rel. Mol.- masse ber.	C	H	N	Se	Hg	Fp. (°C)	ν (HgHg) (cm ⁻¹)
$\text{Hg}_2[(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{Se}]_4(\text{ClO}_4)_2$	$(\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{Hg}_2\text{Se}_4)(\text{ClO}_4)_2$	1532,8	37,59 (37,61)	2,70 (2,63)	- -	20,30 (20,62)	25,75 (26,17)	150 (-Ph ₂ Se) 195	100
rote Modifikation									
$\text{Hg}_2[(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{Se}]_4(\text{ClO}_4)_2$	$(\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{Hg}_2\text{Se}_4)(\text{ClO}_4)_2$	1532,8	37,81 (37,61)	2,67 (2,63)	- -	20,35 (20,62)	25,60 (26,17)	150 (-Ph ₂ Se) 185	100
$\text{Hg}_2[(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{Se}]_2(\text{NO}_3)_2$	$(\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{Hg}_2\text{Se}_2)(\text{NO}_3)_2$	991,1	29,28 (29,06)	2,00 (2,02)	2,58 (2,83)	15,80 (15,93)	40,47 (40,48)	108	94,5
$\text{Hg}_2[(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{Se}]_2(\text{ClO}_4)_2$	$(\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{Hg}_2\text{Se}_2)(\text{ClO}_4)_2$	1066,0	26,12 (27,02)	1,89 (1,89)	- -	14,53 (14,81)	37,13 (37,63)	270	112
$\text{Hg}_2[(\text{C}_{10}\text{H}_6)_2\text{Se}]_2(\text{ClO}_4)_2$	$(\text{C}_{40}\text{H}_{28}\text{Hg}_2\text{Se}_2)(\text{ClO}_4)_2$	1266,6	36,75 (37,92)	1,23 (2,23)	- -	11,17 (12,46)	32,36 (31,67)	130 (Zers.)	160
$\text{Hg}_2(\text{Se})_2(\text{NO}_3)_2$	$(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{Hg}_2\text{Se}_2)(\text{NO}_3)_2$	928,9	8,68 (7,75)	1,53 (1,30)	2,63 (3,01)	15,35 (17,00)	42,05 (43,19)	-	-
$\text{Hg}_2(\text{Se})_2(\text{NO}_3)_2$	$[(\text{C}_5\text{H}_8\text{Hg}_2\text{Se}_2)(\text{NO}_3)_2]_n$	(751,2) _n	7,45 (7,99)	1,03 (1,07)	3,15 (3,73)	19,85 (21,02)	54,22 (53,41)	-	-
$\text{Hg}_2(\text{Se})_2(\text{NO}_3)_2$	$[(\text{C}_3\text{H}_6\text{Hg}_2\text{Se}_3)(\text{NO}_3)_2]_n$	(804,2) _n	4,03 (4,48)	0,61 (0,75)	2,16 (3,48)	28,50 (29,46)	50,13 (49,89)	90 (Explos.)	180

Tab. 18: Quecksilber(I)-Selen-Verbindungen (Forts.)

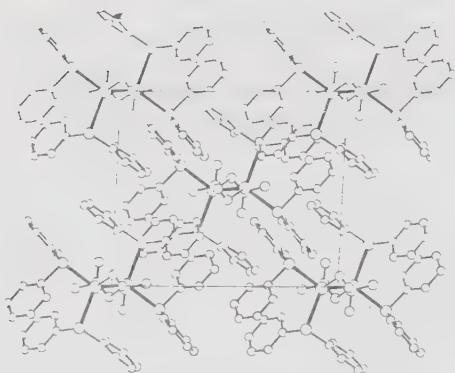
Summenformel	Rel.Mol.- masse ber.	Analysen gef. (ber.)%				Fp (in °C)	Hg (in cm ⁻¹)
		C	H	N	Se		(HgHg)
$\text{Hg}_4(\text{C}(\text{CH}_2\text{SeCH}_2)_4(\text{NO}_3)_4)$ <u>14a</u>	$[(\text{C}_9\text{H}_{20}\text{Hg}_4\text{Se}_4)(\text{NO}_3)_4]_n$	7,65 (7,23)	1,10 (1,35)	3,66 (3,75)	20,95 (21,13)	-	53,65 (53,70)
$\text{Hg}_2[(\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2)_2\text{Se}]_2(\text{ClO}_4)_2$ <u>15b</u>	$(\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{Hg}_2\text{Se}_2)(\text{ClO}_4)_2$	30,75 (29,94)	2,70 (2,52)	-	13,98 (14,07)	120 (Zers.)	102 192
$\text{Hg}_2[(\text{C}_6\text{H}_4-\text{Se})_2]_2(\text{ClO}_3)_2$ <u>16a</u>	$[(\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Hg}_2\text{Se}_2)(\text{NO}_3)_2]_n$	15,34 (17,21)	1,12 (1,19)	1,77 (3,34)	18,13 (18,86)	160 (Explos.)	98
$\text{Hg}_2[(\text{C}_6\text{H}_4-\text{Se})_2]_2(\text{ClO}_4)_2$ <u>16b</u>	$[(\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Hg}_2\text{Se}_2)(\text{ClO}_4)_2]_n$	15,47 (15,79)	2,36 (1,10)	-	16,52 (17,31)	-	-
$\text{Hg}_2[(\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{Se})_2]_2(\text{ClO}_4)_2$ <u>17b</u>	$[(\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{Hg}_2\text{Se}_2)(\text{ClO}_4)_2]_n$	17,23 (17,88)	1,43 (1,50)	-	16,50 (16,81)	140 (Explos.)	163
$\text{Hg}_2[(\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{Se})_2]_2(\text{ClO}_4)_2$ <u>18b</u>	$[(\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{Hg}_2\text{N}_2\text{Se}_2)(\text{ClO}_4)_2]_n$	15,20 (16,29)	1,02 (1,36)	2,22 (2,71)	14,15 (15,30)	120 (Explos.)	137
$[\text{H}_2\text{OHg}_2\text{SeC}_7\text{H}_7]_2(\text{ClO}_4)$ <u>19b</u>	$(\text{C}_7\text{H}_9\text{ClHg}_2\text{O}_5\text{Se}_2)$	10,57 (10,95)	1,29 (1,18)	-	20,50 (20,57)	110	-

D. Zusammenfassung der Ergebnisse

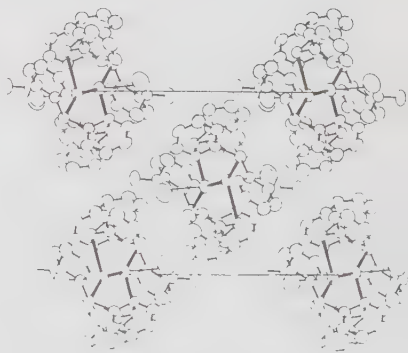
In Weiterführung der Untersuchungen der Reaktionsweise von Quecksilber(I)-Verbindungen mit organischen Stickstoff-^{1,2)}, Sauerstoff ⁵⁵⁾ und Schwefelliganden ⁶⁾ wurden im Rahmen dieser Arbeit ausgewählte organische Selenverbindungen auf ihre Koordinationsfähigkeit überprüft. Entgegen der eher negativen Erwartung konnten analog zu den Arbeiten mit Thioethern Addukte der Zusammensetzung $(R_2Se(2))_nHg_2(X)_2$ ($X = ClO_4^-, NO_3^-$) isoliert werden, die analytisch, spektroskopisch und röntgenographisch (in zwei Fällen) untersucht wurden.

Um für die Untersuchungen nicht eine Vielzahl von in der Regel widerlich riechenden Substanzen präparieren zu müssen, wurde zu Beginn der Arbeit nach Kriterien für die Auswahl der Liganden gesucht. Da sich das Basizitäts-Konzept, das für N-Liganden zumindest in einer Reihe von Fällen brauchbare Prognosen lieferte ¹⁾, dafür nicht eignet, wurden nun Überlegungen angestellt, wie sich durch geeignete Substituenten am Heteroatom die Polarisierbarkeit und die Energie des $n\pi$ -Elektronenpaares so beeinflussen ließen, daß die Donorkapazität in einem Bereich zu liegen kommt, der durch die Disproportionierungsreaktion der aliphatischen Selenoether nach oben und das inerte Verhalten geeigneter aromatischer Selenide nach unten begrenzt wird. Befruchtend wirkte in diesem Zusammenhang die bekannte Tatsache, daß aromatische Selenide gegenüber Quecksilber(II) zu keiner Komplexbildungsreaktion und damit zu keiner Verschiebung des $Hg(I)/Hg(II)/Hg(0)$ -Gleichgewichts in Richtung $Hg(II)$ befähigt sind.

Im Gegensatz dazu konnte Diphenylselenid mit Quecksilber(I) zu stabilen Addukten umgesetzt werden, wobei die tetrakoordinierte Verbindung $((C_6H_5)_2Se)_2Hg-Hg(Se(C_6H_5)_2)_2 (ClO_4)_2$ polymorph, d.h. in zwei sich im wesentlichen in der räumlichen Anordnung der Phenylringe der Liganden unterscheidenden Modifikationen, auftritt. Die röntgenographische Untersuchung der beiden Modifikationen ^{66,78)} zeigt, daß sich die monoklinen Zellen in beiden Fällen durch Symmetrieabbau aus einer innenzentrierten kubischen Anordnung herleiten lassen. Die ORTEP-Zeichnungen lassen erkennen, daß in der gelben Form die Phenylringe ausladend, in der roten stärker der Kugelform angenähert sind.



Anordnung der Moleküle in
der gelben Modifikation
(Blickrichtung entlang [010])



Anordnung der Moleküle in
der roten Modifikation
(Blickrichtung entlang [010])

Überraschend wird für das Schweratomgerüst

$$\begin{array}{c} \text{Se} > \text{Hg} - \text{Hg} < \text{Se} \\ \text{Se} < & & & < \text{Se} \end{array}$$

ein planares Bauprinzip beobachtet, nachdem bei freier Drehbarkeit der Hg-Hg-Bindung eher eine gestaffelte Anordnung zu erwarten gewesen wäre. Dies unterstützt die Hypothese, daß die Hg-Hg-Bindung teilweise Doppelbindungscharakter besitzt ⁶⁸⁾.

Beim Erhitzen der Verbindung wird bei 160°C in beiden Fällen die Hälfte des Liganden abgespalten, ohne daß ein Modifikationswechsel beobachtet werden konnte.

Eingehend wurde das Schwingungsverhalten der Quecksilber(I)-Diphenylselenid-Addukte im niederfrequenten Bereich (90 cm⁻¹ - 400 cm⁻¹) untersucht, indem nach Selektion des Phenylselen-Teilspektrums Zuordnungen für die Valenzschwingungen des Schweratomgerüsts anhand massenvergleichbarer Literaturbeispiele getroffen wurden. Die starke koordinative Beanspruchung der Hg-Atome wird in der tieffrequenten Lage der $\nabla \text{Hg-Hg}$ bei 100 cm⁻¹ auffällig.

Spektroskopische Untersuchungen neben den exemplarisch beschriebenen Quecksilber(I)-Diphenylselenid-Addukten, wurden im wesentlichen auf die Zuordnung $\nabla \text{Hg-Hg}$ im Ramaneffekt und die Charakterisierung der Anionenteilspektren beschränkt.

Erwartungsgemäß führte die Umsetzung aliphatischer Selenoether zur Disproportionierung der dinuklearen Einheit. Cyclische Selenoether, insbesondere Polyseleno-Derivate wurden erfolgreich mit der Hg-Hg-Einheit verknüpft, wobei im letzteren Fall die Koordinationsfähigkeit des Selens durch die Anwesenheit weiterer Selenatome bedingt ist. Die UV-Spektren dieser Liganden weisen neben dem $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang, weitere Absorptionen auf,

die auf die gegenseitige Beeinflussung der Selenatome zurückzuführen sind.

Analog führten die Untersuchungen mit aromatischen und aliphatischen Diseleniden zu dem Ergebnis, daß die räumliche Wechselwirkung der n_{π} -Elektronenpaare, die zu einer n_{+} - und n_{-} -Aufspaltung führt, die Koordinationsfähigkeit gegenüber Quecksilber(I)-Verbindungen günstig beeinflusst. Der chromophore Charakter der Se-Se-Gruppierung bedingt im Unterschied zu den kürzlich dargestellten analogen S-S-Verbindungen ¹²¹⁾ die Farbigkeit dieser Verbindungsklasse. Bemerkenswert und von der Wirkungsweise ungeklärt, ist, daß sich mit Dibenzyldiselenid und Quecksilber(I)Chlorat(VII) gezielt leuchtend farbige Addukte (17b) mit fließendem gelb-rot Übergang darstellen lassen, wobei dies ausschließlich durch Variation der Reaktionstemperatur geschieht.

E. Literaturverzeichnis

- 1) D.L.KEPERT u. D.TAYLOR,
Aust.J.Chem., 27, 1199 (1974).
- 2) K.BRODERSEN u. N.HACKE,
Chem.Ber. 107, 3260 (1974).
- 3) J.LIMMER, N.HACKE u. K.BRODERSEN,
Chem.Ber. 106, 2185 (1973).
- 4) M.ROSENTHAL,
Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg 1975.
- 5) G.TAUBMANN,
Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg 1976.
- 6) W.RÖLZ,
Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg 1975.
- 7) J.R.SHAPIRO
in "Organic Selenium Compounds: Their Chemistry and
Biology", Ed. D.L.KLAYMAN u. W.H.GÜNTHER, Wiley-Inter-
science, N.Y., 1973.
- 8) M.KUTSUNA,
Ed.Minamata Disease, Kumamoto, Japan, [Kumamoto University,
(Engl.), 1968].
- 9) F.BAKIR, S.F.DAMLUJI, T.W.CLARKSON, J.C.SMITH u.
R.A.DOHERTY,
Science, 181, 230 (1973).
- 10) E.J.CAFRUNI u. A.FARAH,
J.Pharmacol.Exp.Ther., 117, 101 (1955).
- 11) L.KOSTA, A.R.BYRNE u. V.ZELENKO,
Nature (London), 254, 238 (1975).
- 12) A.E.MOFFITT Jr. u. J.J.CLARY,
Res.Commun.Chem.Path.Pharmacol., 7(3), 593 (1974).

- 13) J.PARICEK, I.OSTADALOVA, J.KALOUSKOVA, A.BABICKY
u. J.BENES,
in "Newer Trace Elements in Nutrition", Ed. W.MERTZ u.
W.CORNATZER, MARCEL DEKKER N.Y., S. 85 (1971).
- 14) R.G.PEARSON,
J.Amer.Soc., 85, 3533 (1963).
- 15) C.K.JOERGENSEN,
Inorg.Chem., 3, 1201 (1964).
- 16) S.E.LIVINGSTONE,
Quart.Rev., 19, 386 (1965).
- 17) R.J.P.WILLIAMS,
Ann.Reports Progr.Chem. 56, 87 (1959).
- 18) H.BOCK u. G.WAGNER,
Angew. Chemie, 84, 119 (1972).
- 19) R.W.PARRY u. R.N.KELLER,
in "Chemistry of the Coordination Compounds", Ed. J.C.BAILOR
REINHOLD, New York, S. 119 (1956).
- 20) D.GLASSER, L.INGRAM, M.G.KING u. G.P.McQUILLAN,
J.Chem.Soc. (A), 2501 (1969).
- 21) F.CHALLENGER u. H.E.NORTH,
J.Chem.Soc., 70, 71 (1934).
- 22) E.E.AYNSLEY, N.N.GREENWOOD u. J.B.LEECH,
Chem.Ind., 379 (1966).
- 23) D.R.GODDARD, B.LODAM, S.O.AJAYI u. M.J.CAMPBELL,
J.Chem.Soc. (A), 506 (1969).
- 24) H.J.CLOSE u. E.A.V.EBSWORTH,
J.Chem.Soc., 940 (1965).
- 25) K.LEDERER,
Chem.Ber., 47, 277 (1914).
- 26) E.S.GOULD u. A.AMENDOLA,
J.Amer.Soc., 77, 2103 (1955).

- 27) R.F.BRADT u. J.F.GREEN,
J.Org.Chem., 1, 540 (1936).
- 28) A.FREDGA,
Chem.Ber., 71, 286 (1938).
- 29) M.J.TAYLOR,
Metal to Metal Bonded States, S. 56, Academic Press,
London 1975.
- 30) F.M.COTTON u. B.WILKINSON,
Anorganische Chemie, 2. Aufl., S. 572, Verlag Chemie,
Weinheim/Bergstraße, 1967.
- 31) T.H.WIRTH u. N.DAVIDSON,
J.Amer.Chem.Soc., 86, 4314 (1964).
- 32) P.PASCAL,
Nouveau Traité de Chimie Minérale, V, MASSON, Paris (1962).
- 33) D.GRDENIC, M.SIKIRICA u. J.VICKOVIC,
Acta Cryst., B 31, 2174 (1975).
- 34) H.STAMMREICH u. T.T.SANS,
J.Mol.Structure, 1, 55 (1968).
- 35) G.JOHANNSSON,
Acta Chem.Scand., 20, 553 (1966).
- 36) loc.cit. 26, unter dieser Referenz wird auf nicht publi-
zierte Ergebnisse verwiesen.
- 37) E.DORM,
Acta Chem.Scand., 25, 1655 (1971).
- 38) M.J.WARE,
in "Essays in Structural Chemistry", S. 404, Ed. D.A.LONG,
A.J.DOWNS u. L.A.K.STAVELY, MACMILLIAN, London 1971.
- 39) M.SIKIRICA u. D.GRDENIC,
Acta Cryst., B 30, 144 (1974).
- 40) B.LINDH,
Acta Chem.Scand., 21, 2743 (1967).
- 41) E.DORM,
J.Chem.Soc., Chem.Comm., 966 (1971).

- 42) A.ROGSTAD,
Acta Chem.Scand. 27, 57 (1973).
- 43) B.KAMENAR u. B.KAITNER,
Acta Cryst., B 29, 1666 (1973).
- 44) E.DORM,
Acta Chem.Scand., 21, 2834 (1967).
- 45) K.BRODERSEN u. L.KUNKEL,
Chem.Ber., 91, 2698 (1958).
- 46) D.BREITINGER, K.BRODERSEN u. J.LIMMER,
Chem.Ber., 103, 2388 (1970).
- 47) H.MENNE,
Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg 1975.
- 48) G.ANDEREGG,
Helv.Chim.Acta, 42, 344 (1959).
- 49) R.C.ELDER, J.HALPERN u. J.S.POND,
J.Amer.Soc., 89, 6877 (1967).
- 50) D.L.KEPERT, D.TAYLOR u. A.H.WHITE,
Inorg.Chem., 11, 1639 (1972).
- 51) D.L.KEPERT, D.TAYLOR u. A.H.WHITE,
J.Chem.Soc. (Dalton), 893 (1973).
- 52) J.C.DEWAN, D.L.KEPERT u. A.H.WHITE,
J.Chem.Soc. (Dalton), 490 (1975).
- 53) R.DÖLLING,
Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg 1976.
- 54) R.A.POTTS u. A.L.ALLRED,
Inorg.Chem., 5, 1066 (1966).
- 55) K.BRODERSEN u. R.EDER,
Chem.Ber., 110, 2392 (1977).
- 56) D.L.KEPERT, D.TAYLOR u. A.H.WHITE,
J.Chem.Soc. (Dalton), 1658 (1973).
- 57) D.L.KEPERT, D.TAYLOR u. A.H.WHITE,
J.Chem.Soc. (Dalton), 392 (1973).

- 58) K.BRODERSEN, G.LIEHR u. W.RÖLZ,
Z.anorg.allg.Chemie, 428, 166 (1977).
- 59) G.J.CHAO u. J.D.McCULLOUGH,
Acta Cryst., 13, 727 (1960).
- 60) K.BRODERSEN, N.HACKE u. G.LIEHR,
Z.anorg.allg.Chem., 409, 1 (1974).
- 61) L.PAULING,
"The Nature of the Chemical Bond", 3. Ed., Cornell University
Press, Ithaca, N.Y. (1960).
- 62) P.A.W.DEAN u. D.G.IBBOTT,
Canad.J.Chem., 54, 177 (1976).
- 63) W.RÖLZ,
Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, 1977.
- 64) H.M.LEICESTER u. F.W.BERGSTROM,
J.Amer.Chem.Soc., 51, 3589 (1929).
- 65) D.GRUBB u. R.KISTIAKOWSKY,
J.Amer.Chem.Soc., 72, 419 (1950).
- 66) K.BRODERSEN, G.LIEHR u. M.ROSENTHAL,
Chem.Ber., 110, 3291 (1977).
- 67) P.ROBERTS u. G.SHELDRIK,
Program XANADU, University of Cambridge,
Version CYBER 172, G.ZOUBEK, Erlangen.
- 68) D.GRDENIC,
Angew.Chemie, 85, 418 (1973).
- 69) P.K.MEHROTRA u. R.HOFFMANN,
Inorg.Chem., 17, 8, 2187 (1978).
- 70) D.GRDENIC,
Quart.Rev., 19, 303 (1965).
- 71) J.L.KARLE u. J.KARLE,
loc.cit. 7, S. 994.
- 72) W.R.BLACKMOVE u. S.C.ABRAHAMS,
Acta Cryst., 8, 323 (1955).

- 73) R.J.W. LeFEVRE u. J.D.SAXBY,
J.Chem.Soc.(B), 1064 (1966).
- 74) J.D.McCULLOUGH u. R.E.MARSH,
Acta Cryst., 3, 41 (1950).
- 75) L.PAULING u. P.PAULIG,
"Chemistry", S. 184, Ed. W.H.FREEMANN u. Company,
San Francisco 1975.
- 76) R.W.G.WYCKOFF,
"Crystal Structures", 2nd Edit., Vol. 3, S. 55, Inter-
science Publishers, New York-London-Sydney 1965.
- 77) G.J.CHAO u. J.D.McCULLOUGH,
Acta Cryst., 14, 940 (1961).
- 78) K.BRODERSEN, G.LIEHR, M.ROSENTHAL u. G.THIELE,
Z.Naturforsch., 33b, 1227 (1978).
- 79) K.NAKAMOTO,
"Infrared Spectra of Inorganic and Coordination
Compounds", 2nd Edition, S. 169f., Wiley, New York-London
1970.
- 80) V.HORN u. R.PAETZOLD,
Spectrochim. Acta 30A, 1489 (1974).
- 81) H.D.WHIFFEN,
J.Chem.Soc., 1350 (1956).
- 82) S.HIGUCHI, H.TSUYAMA, S.TANAKA u. H.KAMADA,
Spectrochim. Acta 30A, 463 (1974).
- 83) J.C.LOCKHART,
J.Chem.Soc., 1552 (1966).
- 84) J.ELLERMANN, H.GÄBELEIN u. W.ULLER,
Z.anorg.Chem., 416, 117 (1975).
- 85) H.S.KIMMEL,
J.Mol.Struct., 12, 373 (1972).
- 86) D.M.ADAMS u. D.C.NEWTON,
"Tables for Factor Group and Point Group Analysis",
Beckmann RIIC Ltd., Croydon, London, 1970.

- 87) H.J.CLASE u. E.A.V.EBSWORTH,
J.Chem.Soc., 940 (1964).
- 88) J.R.ALLKINS u. P.J.HENDRA,
J.Chem.Soc.(A), 1325 (1967).
- 89) S.D.ROSS,
Spectrochim. Acta 18, 225 (1962).
- 90) G.TSCHMUTOWA u. H.BOCK,
Z.Naturforsch., 31b, 1611 (1976).
- 91) J.D.McCULLOUGH u. B.A.ECKERSON,
J.Amer.Soc., 67, 707 (1945).
- 92) W.McFARLANE u. R.J.WOOD,
J.Chem.Soc. (Dalton), 1397 (1972).
- 93) M.T.ROGERS u. T.W.CAMPBELL,
J.Amer.Chem.Soc., 69, 2039 (1947).
- 94) S.S.KRISHNAMURTHY u. S.SOUNDARAJAN,
J.Organometal.Chem., 15, 367 (1968).
- 95) E.BERGMANN, L.ENGEL u. S.SANDOR,
Z.Physik.Chem., B10, 397 (1930).
- 96) L.CHIERICI, H.LUMBROSO u. R.PASSERINI,
Bull.Soc.Chim.Fr., 686 (1955).
- 97) N.M.CULLINANE, A.G.REES u. C.A.J.PLUMMER,
J.Chem.Soc., 151 (1939).
- 98) J.G.M.CAMPBELL, C.G.LeFEVRE, R.J.W.LeFEVRE u. E.E.TURNER,
J.Chem.Soc., 404 (1938).
- 99) L.MORTILLARO u. M.RUSSO, loc.cit. 7, S. 380.
- 100) E.LIPPERT u. H.PRIGGE,
Liebigs Ann.Chem. 659, 81 (1962).
- 101) H.S.GUTOWSKY, R.L.RITEDGE, M.TAMRES u. S.SEARLES,
J.Amer.Chem.Soc., 76, 4242 (1954).

- 102) SEARLES, M.TAMRES u. E.R.LIPPINCOTT,
J.Amer.Chem.Soc., 75, 2775 (1953).
- 103) L.MORTILLARO u. M.RUSSO,
loc.cit. 7, S. 381.
- 104) E.R.DAVIS,
J.Organ.Chem., 23, 1380 (1958).
- 105) J.D.McCULLOUGH u. A.LEFOHN,
Inorg.Chem., 5, 150 (1966).
- 106) H.J.BACKER u. H.J.WINTER,
Rec.Trav.Chim.Pays-Bas, 56, 492 (1937).
- 107) G.JORDAN,
Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg 1977.
- 108) H.BOCK u. G.WAGNER,
Angew.Chemie, 84, 119 (1972).
- 109) L.MORTILLARO, L.CREDALI, M.MAMMI u. G.VALLE,
J.Chem.Soc., 807 (1965).
- 110) SZPERL u. WIOROGORSKI,
Rocniki Chem., 12, 270 (1932).
- 111) D.SEEBACH, E.J.COREY u. A.K.BECK,
Chem.Ber., 107, 367 (1974).
- 112) K.BRODERSEN, W.RÖLZ, G.JORDAN, R.GERBETH u. J.ELLERMANN,
Chem.Ber., 111, 132 (1978).
- 113) D.L.KLAYMAN,
loc.cit. 7, S. 96.
- 114) D.S.MARGOLIS u. R.W.PITTMANN,
J.Chem.Soc., 799 (1957).
- 115) O.BEHACHEL u. H.SEIBERT,
Chem.Ber., 65, 813 (1932).
- 116) J.E.KUDER u. M.A.LARDON,
Ann.N.Y.Acad.Sci., 192, 147 (1972).
- 117) W.H.GREEN u. A.B.HARVEY,
J.Chem.Phys., 49, 8, 3586 (1968).

- 118) H.T.PALMER u. R.A.PALMER,
Acta Cryst., 25b, 1090 (1969).
- 119) R.STEUEDEL,
Angew.Chemie, 19, 683 (1975).
- 120) K.G.ALLUM, J.A.CREIGHTON, J.H.S.GREEN, G.J.MINKOFF
u. L.J.S.PRINCE,
Spectrochim. Acta, 24a, 927 (1968).
- 121) K.BRODERSEN u. G.JORDAN,
Chem.Ber. 111, 1221 (1978).
- 122) G.MÜLLER,
Praktikum der quantitativen chemischen Analyse,
10. Aufl., S. 143, S.Hirzel-Verlag, Leipzig, 1968.
- 123) E.S.GOULD,
Analyt.Chemistry, 23, 10, 1502 (1951).
- 124) E.NEWBERRY,
Trans.Electrochem.Soc., 69, 611 (1936).
- 125) L.TSCHUGAJEFF u. W.CHLOPIN,
Chem. Ber., 47, 1274, (1914).

Lebenslauf

Michael Rosenthal,

geboren am 2. Oktober 1946 in München als Sohn des
Diplomchemikers Dr. Christian Rosenthal und seiner
Ehefrau Hertha, geb. Gimpl.

Schulbildung und Studium:

1953 - 1957 Haimhausen-Volksschule in München
1957 - 1966 Oskar-von-Miller-Gymnasium München
im Juli 1966 Reifezeugnis dieser Schule.

Seit dem Wintersemester 1966/67 Studium der Chemie an der
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg,

Diplomchemiker-Vorexamen am 16.02.1970

Diplomchemiker-Hauptexamen am 1.03.1975

Diplomarbeit vom März 1974 bis März 1975

Thema: "Untersuchung des Reaktionsverhaltens von Queck-
silber(I)-Salzen in der Gegenwart von Phosphinen"

Ab 1.04.1974 bis 31.08.1977 studentische bzw. wissenschaftliche
Hilfskraft am Institut für Anorganische Chemie der Universität
Erlangen-Nürnberg.

Seit 1.12.1977 Angestellter der Chemischen Werke
Otto Bärlocher GmbH in München.

Copy-Center 2000

852 ERLANGEN · Obere Karlstr. 30
Tel. 09131-26197